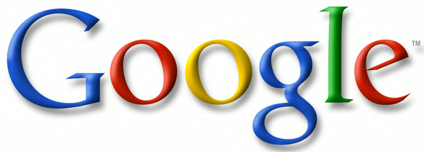


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

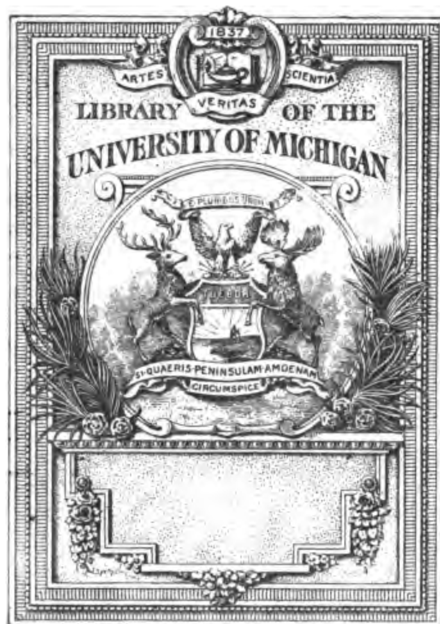
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

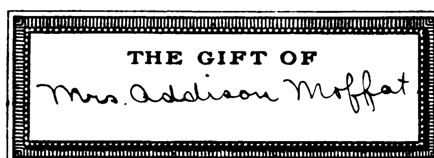
We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/





Digitized by Google

QD
101
.C61

Digitized by Google

Digitized by Google

GRUNDRISS DER ANALYTISCHEN CHEMIE.

QUANTITATIVE ANALYSE

IN BEISPIELEN.

ZUM GEBRAUCHE FÜR UNTERRICHTSLABORATORIEN,
FÜR CHEMIKER UND HÜTTENMÄNNER

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,
ASSISTENT AM ANALYTISCHEN LABORATORIUM DER KGL. POLYTECHNISCHEN
SCHULE ZU AACHEN.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1875.

Digitized by Google

Das Recht der Uebersetzung behält sich Autor und Verleger vor.

Druck von Junge & Sohn in Erlangen.

Digitized by Google

Inhalt.

255069

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Druckfehler.

Seite 81 Zeile 1 v. o. lies: bei b statt: bei d.

Seite 132 Zeile 18 v. o. lies: von Mangansuperoxydhydrat statt: von Schwefelmangan.

Seite 187 Zeile 3 v. o. lies: von dem erhaltenen Gewichtsverlust abzuziehen statt: dem erhaltenen Gewichtsverlust hinzu zu addiren.

Seite 208 Zeile 14 v. o. lies: der 15ten Röhre statt: der 15 Röhren.

Seite 275 Zeile 15 v. u. lies: Kupfer- oder Porzellantiegel statt: Kupfer- und Porzellantiegel.

Digitized by Google

Calciumcarbonat (Kalkspath, Marmor) $CaCO_3$.

Es soll hier nur die Bestimmung des Kalks ausgeführt werden[1]). Zu diesem Zwecke werden 0,3—0,4 Grm. der vorher bei 100° C. getrockneten Verbindung in einem ungefähr 200 CC. haltenden, schief gestellten Becherglase in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die Fällung des Kalks geschieht als Calciumoxalat. Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniumoxalat in einigem Ueberschuss und lässt den Niederschlag wenigstens 12 Stunden lang an einem warmen Orte absitzen. Das Calciumoxalat wird mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und kann nun nach dem Trocknen entweder in Calciumcarbonat oder Calciumoxyd übergeführt werden. Zur Bestimmung als Calciumcarbonat erhitzt man den Tiegel so, dass nur der Boden desselben ganz schwach roth glüht, und setzt dieses Glühen ungefähr 5 Minuten lang fort. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht, befeuchtet den Niederschlag, zur Ueberführung etwa entstandenen kaustischen Kalks in Carbonat, mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonat und erhitzt nochmals ganz schwach. Man muss diese Operation so oft wiederholen, bis ein constantes Gewicht erhalten wird. Zur Ueberführung des Calciumcarbonats in Calciumoxyd braucht man nur das Glühen des Niederschlages über dem Gebläse bis zum constanten

1) Die Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten wird p. 20 beschrieben.

Digitized by Google

Gewicht fortzusetzen. Man glüht vorerst etwa 10 Minuten lang und sieht zu, ob nach weiterem Glühen das Gewicht des Niederschlages noch abnimmt. $CaCO_3 : Ca = 100:40$ oder $CaO : Ca = 56:40$.

Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$.

Zur Bestimmung des Kupfers erhitzt man die wässerige Auflösung von ungefähr 1 Grm. Kupfersulfat in einer Porzellanschale zum Kochen, fügt nach und nach Kali- oder Natronlauge hinzu, so lange noch Fällung entsteht, und setzt das Kochen unter Umrühren der Flüssigkeit noch einige Minuten fort. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird die klare Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser übergossen und diese Operation noch einige Male wiederholt, so dass der Niederschlag fast frei von Alkali ist, ehe er aufs Filter gebracht wird. Das Auswaschen des auf dem Filter befindlichen Niederschlags wird noch so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen des Filtrates auf Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterlässt. Das erhaltene Kupferoxyd wird nach dem Trocknen in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter, welches von anhängendem Niederschlag sorgfältig befreit würde, auf dem Tiegeldeckel eingeäschert und nun über der einfachen Bunsen'schen Gaslampe bis zum constanten Gewicht geglüht. Die Menge von Kupfer in dem Kupferoxyd ergibt sich leicht aus der Proportion: $CuO : Cu = 79{,}4 : 63{,}4$.

Die Bestimmung der Schwefelsäure beruht auf der Unlöslichkeit des Baryumsulfats in Wasser und stark verdünnten Säuren. Zur Ueberführung in diese Verbindung säuert man die Auflösung von circa 0,5 Grm. Kupfersulfat in Wasser mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure an, erhitzt zum Sieden, fällt die kochende Flüssigkeit unter Umrühren mit Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag von Baryumsulfat entsteht, und setzt das Kochen unter Umrühren noch kurze Zeit fort. Sobald sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, verfährt man mit demselben wie

Digitized by Google

oben angegeben und wäscht das Baryumsulfat auf dem Filter so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber mehr gibt. Mit dem getrockneten Niederschlag verfährt man schliesslich genau so wie bei Kupferoxyd angegeben. Das erhaltene Baryumsulfat enthält gewöhnlich noch wägbare Mengen von Chlorbaryum, welche sich durch Auswaschen mit heissem Wasser nicht entfernen lassen. Man erwärmt daher den gewogenen Niederschlag mit ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure, giesst die klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser vollständig aus. Das rückständige Baryumsulfat wird wiederum geglüht und gewogen. $Ba\,SO_4 : SO_4 = 233 : 96$.

Wasserbestimmung. Erhitzt man Kupfervitriol längere Zeit im Luftbade bei einer Temperatur von ungefähr 120° C., so verliert er vorerst 4 Moleküle Wasser, während man zur Austreibung des 5. Moleküls die Temperatur bis circa 250° C. steigern muss. Damit das entwässerte Salz während des Wägens kein Wasser anzieht, nimmt man das Abwiegen am Besten in einem gut verschliessbaren Glasröhrchen vor. Die Menge des vorhandenen Krystallwassers ergibt sich aus der Differenz der beiden Wägungen.

Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$.

Zur Bestimmung des Magnesiumgehaltes werden 1—1,5 Grm. des lufttrockenen Salzes in Wasser gelöst und mit soviel Chlorammonium versetzt, dass auf nachherigen Zusatz von Ammoniak keine Fällung von Magnesiumhydrat entsteht. Diese Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von Natrium-Ammoniumphosphat (Phosphorsalz) versetzt[1]), wodurch ein weisser krystallinischer Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat entsteht. Ist die über dem

1) Wendet man zur Fällung Natriumphosphat an, so muss die Flüssigkeit zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlages mindestens 12 Stunden lang stehen.

Digitized by Google

Niederschlage befindliche Flüssigkeit klar geworden, so wird derselbe abfiltrirt, mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht und 3 Thln. Wasser vollständig ausgewaschen (bis das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber mehr gibt) und getrocknet. Der Niederschlag wird dann in einen Porzellantiegel[1] gebracht, das Filter auf dem Deckel gesondert, eingeäschert und nun zuerst schwach, nach und nach stärker über der gewöhnlichen Bunsen'schen Gaslampe bis zum constanten Gewichte geglüht. Ist die Farbe des Niederschlages nach dem Glühen nicht rein weiss, so befeuchtet man denselben mit einigen Tropfen Salpetersäure und glüht wiederholt. Der Rückstand ist Magnesiumpyrophosphat, der Gehalt an Magnesium ergibt sich aus der Gleichung:



$$Mg_2P_2O_7 : 2Mg = 222 : 48.$$

Die Bestimmung der *Schwefelsäure* geschieht wie bei Kupfervitriol (p. 2) angegeben.

Der *Wassergehalt* des Salzes ergibt sich, wenn man eine abgewogene Menge desselben bis zum constanten Gewicht bei einer Temperatur von 210° C. trocknet.

Chlorbaryum $BaCl_2 + 2H_2O$.

Der *Baryumgehalt* wird durch Ueberführung der Verbindung in Baryumcarbonat bestimmt. Man versetzt die wässerige Auflösung von etwa 0,5 Grm. Substanz mit Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss und erwärmt einige Stunden gelinde auf dem Sandbade. Der Niederschlag wird mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und über der Bunsen'schen Gaslampe schwach geglüht. $BaCO_3 : Ba = 197 : 137$.

Das Baryum kann auch als Baryumsulfat, durch Fällen der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung mit ver-

---

1) Es ist nicht rathsam, zum Glühen einen Platintiegel zu benutzen, da bei unvollständiger Einäscherung des Filters leicht Phosphorsäure reducirt werden kann, was eine Zerstörung des Tiegels zur Folge haben würde.

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure, bestimmt werden. (Siehe Bestimmung der Schwefelsäure im Kupfervitriol p. 2.)

Zur Bestimmung des Chlors versetzt man die erwärmte Auflösung mit Silbernitrat, welches man mit etwas Salpetersäure angesäuert hat [1]), und rührt die Flüssigkeit beständig mit einem Glasstabe um, wodurch sich das Chlorsilber leicht zusammenballt und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rasch klar erscheint. Die klare Flüssigkeit wird filtrirt und das Chlorsilber durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen (bis das Filtrat keine Reaction auf Silber mehr zeigt); schliesslich spült man den Niederschlag mit Hülfe einer Federfahne auf das Filter. Nach dem Trocknen bringt man das Chlorsilber möglichst vollständig in einen Porzellantiegel und äschert das Filter auf dem umgelegten Deckel des Tiegels ein. Die noch an dem Filter anhaftenden Theilchen von Chlorsilber werden hierbei leicht zu Silber reducirt, welches wieder in Chlorsilber umgewandelt werden muss. Man befeuchtet nach dem Erkalten die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure, erwärmt schwach und versetzt dann mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit wird vorsichtig verdampft, der Deckel in umgekehrter Lage auf den Tiegel gelegt und dieser so lange erhitzt (wozu man sich der gewöhnlichen Gaslampe bedient), bis der Inhalt desselben zu schmelzen beginnt. Anstatt das Chlorsilber im Porzellantiegel zu schmelzen, kann man dasselbe auch auf ein bei 120° C. getrocknetes Filter bringen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht trocknen. Da das Chlorsilber leicht durch directes Sonnenlicht zersetzt (geschwärzt) wird, so ist dies bei der Fällung etc. abzuhalten. $AgCl : Cl = 143{,}46 : 35{,}46$.

Der Wassergehalt des Salzes kann durch schwaches Glühen einer gewogenen Menge von Chlorbaryum bestimmt werden.

---

1) Man darf nicht etwa die heisse wässerige Auflösung zuerst mit Salpetersäure ansäuern und dann erst Silbernitrat hinzufügen, weil hierbei stets Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt wird.

Digitized by Google

Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$.

Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd. Die wässerige Auflösung des Salzes (von circa 1 Grm.) wird in einer Platin- oder Porzellanschale [1]) bis zum Kochen erhitzt und nach und nach Natriumcarbonat in einigem Ueberschuss hinzugefügt. Man setzt das Kochen einige Minuten fort, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, giesst auf den Rückstand heisses Wasser und kocht wieder. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis ein Tropfen des Filtrats auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Zinkcarbonat wird getrocknet und, nachdem das Filter auf dem Tiegeldeckel eingeäschert wurde, im Porzellantiegel durch Glühen über der einfachen Lampe in Zinkoxyd übergeführt [2]). $ZnO : Zn = 81{,}16 : 65{,}16$.

Bestimmung des Zinks als Schwefelzink. Man versetzt die verdünnte Auflösung mit Ammoniumnitrat [3]), fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu und fällt das Zink aus der heissen Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelammonium. Die Flüssigkeit darf nicht eher filtrirt werden, bis sich das Schwefelzink vollständig abgesetzt hat, was durch Stehenlassen an einem warmen Orte befördert wird. Der Niederschlag wird mit Wasser, welchem man einige Tropfen Schwefelammonium und Ammoniumnitrat hinzufügt, ausgewaschen, was am Besten, da derselbe leicht die Poren des Filters verstopft, durch Decantation geschieht. Um das Schwefelzink als solches wägen zu können, muss es in

---

1) Nimmt man die Fällung in einem Glasgefässe oder einer Schale von schlechtem Porzellan vor, so enthält das Zinkcarbonat stets Kieselsäure und Thonerde. Diese bleiben zurück, wenn der geglühte Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt wird.

2) Das gewogene Zinkoxyd muss jedenfalls auf einen Gehalt an Kieselsäure und Thonerde geprüft werden, deren Menge zu bestimmen und event. in Abzug zu bringen sind.

3) Durch Hinzufügen von etwas Ammoniumnitrat wird die Ausfällung des Schwefelzinks wesentlich beschleunigt.

Digitized by Google

einem Strome von Wasserstoffgas geglüht werden. Man benutzt hierzu den, in Fig. 1, abgebildeten Apparat. Das

Fig. 1.



aus dem Kugelapparat austretende Wasserstoffgas wird zuerst durch Chlorcalcium und dann durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Um Explosionen zu vermeiden, schaltet man zweckmässig hinter der zweiten Trockenflasche ein kleines Glasröhrchen ein, welches zwischen Baumwolle eingepresste Scheibchen von Drahtnetz enthält. (Fresenius.) Den trockenen Niederschlag bringt man (nachdem das Filter am Platindraht verbrannt wurde) in einen Tiegel von unglasirtem Porzellan (sogenannten Rose'schen Tiegel), mengt mit etwas Schwefelpulver, bedeckt den Tiegel mit einem Porzellandeckel[1]), welcher in der Mitte ein rundes Loch

1) Es ist nicht zu empfehlen, wie Rose vorschlägt, einen Deckel von Platin anzuwenden, indem dieser, wenn das Wasserstoffgas Arsenwasserstoff enthält (was bei den zur Anwendung kommenden Materialien meist der Fall ist) in kurzer Zeit untauglich wird.

Digitized by Google

hat und leitet nun mit Hülfe einer dünnen Porzellanröhre das trockene Wasserstoffgas in den Tiegel, während man diesen über der einfachen Gaslampe erhitzt. Das Erhitzen des Tiegels darf natürlich nicht eher stattfinden, bis alle Luft aus Apparat und Tiegel verdrängt ist. Nach 5—10 Minuten langem Glühen lässt man den Tiegel in dem Wasserstoffstrom erkalten. ZnS : Zn = 97,16 : 65,16.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wird eine gewogene Menge von Zinksulfat bei einer Temperatur von 220° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Bestimmung der Schwefelsäure wird, wie p. 2 angegeben, ausgeführt.

Manganchlorür $MnCl_2 + 4H_2O$.

Bestimmung des Mangans als Manganoxyduloxyd. Man fällt die heisse wässerige Auflösung des Salzes (1 Grm.) in einer Platin- oder Porzellanschale mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat und behandelt den Niederschlag von Manganoxydulcarbonat genau, wie oben bei der Bestimmung des Zinks angegeben. Das Filtrat enthält stets noch geringe Mengen von Mangan gelöst; zur Abscheidung dieses verdampft man dasselbe in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt den geringen Niederschlag von Manganoxyduloxyd auf einem besonderen Filter. Die beiden getrockneten Niederschläge werden in einem Platintiegel bei Zutritt der Luft stark über dem Gebläse geglüht, wobei das Manganoxydulcarbonat in Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) übergeht. Da dem ersteren hartnäckig etwas Alkali anhängt, so muss der Glührückstand nochmals mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Die wässerigen Auszüge werden, ohne den Niederschlag aufs Filter zu bringen, durch ein kleines Filter gegossen, dieses eingeäschert und dem Tiegelinhalte hinzugefügt. Das Glühen über dem Gebläse bei Luftzutritt wird nun nochmals wiederholt. $Mn_3O_4 : 3Mn = 229 : 165$.

Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan. Die Fällung wird genau wie die von Zink mit Schwefel-

Digitized by Google

ammonium ausgeführt. Anstatt mit Ammoniumnitrat kann man die Flüssigkeit auch mit Chlorammonium versetzen und das Schwefelmangan mit Wasser, welchem man etwas Chlorammonium und Schwefelammonium zugesetzt hat, auswaschen. Das mit Schwefelpulver gemengte Schwefelmangan muss, da es leicht etwas Schwefel zurückhält, über dem Gebläse (im Wasserstoffstrom) geglüht werden. Es ist unbedingt erforderlich, den Niederschlag im Wasserstoffstrome vollständig erkalten zu lassen, indem das warme Schwefelmangan an der Luft sehr leicht oxydirt wird. MnS : Mn = 87 : 55.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes werden 0,5—1 Grm. der Substanz mit einer Auflösung von Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber, wie bei Chlorbaryum (p. 5) angegeben, bestimmt.

Der Wassergehalt der Verbindung ergibt sich durch Trocknen einer gewogenen Menge bei 150° C. bis zum constanten Gewicht.

Kobaltchlorür $CoCl_2 + 2H_2O$.

Bestimmung des Kobalts als metallisches Kobalt. Die in einer Platin- oder Porzellanschale [1]) befindliche Auflösung des Salzes (1 Grm.) wird zum Sieden erhitzt und Kalilauge in geringem Ueberschuss hinzugefügt. Man setzt das Erhitzen der Flüssigkeit so lange fort, bis der Niederschlag von Kobaltoxydhydrat eine braunschwarze Farbe besitzt. Nach dem vollständigen Absitzen desselben wird die klare Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und der Niederschlag so lange durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen, bis in dem Filtrat kein Alkali mehr nachweisbar ist. Das getrocknete Kobaltoxyd wird durch Glühen im Wasserstoffstrom (siehe p. 7) in metallisches Kobalt übergeführt. Um dies von den letzten Spuren anhaftenden

1) Ein Glasgefäss zur Fällung zu benutzen ist hier gar nicht statthaft, da sonst grössere Mengen von Kieselsäure und Thonerde in den Niederschlag übergehen.

Digitized by Google

Alkalis zu befreien, wird es mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen und noch einmal im Wasserstoffstrome geglüht.

Bestimmung des Kobalts durch Fällung als Kobalt-Kaliumnitrit. Die concentrirte Auflösung des Salzes wird zuerst mit Kalilauge im Ueberschuss, dann mit soviel Essigsäure versetzt, dass der durch Kali entstandene Niederschlag wieder gelöst wird. Zu dieser Flüssigkeit fügt man eine mit Essigsäure angesäuerte, stark concentrirte Auflösung von Kaliumnitrit und lässt dieselbe wenigstens 24 Stunden lang stehen. Das Kobalt-Kaliumnitrit wird mit einer Auflösung von 1 Thl. Kaliumacetat in 9 Thln. Wasser, welcher man etwas Kaliumnitrit hinzugefügt hat, ausgewaschen und der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst. In dieser Auflösung fällt man das Kobalt mit Kalilauge und verfährt mit dem Kobaltoxydhydrat genau wie oben angegeben.

Der Chlorgehalt kann, wie bei Chlorbaryum (p. 5) angegeben, und der Wassergehalt durch Trocknen der Verbindung bei 150° C. bestimmt werden.

Nickelsulfat $NiSO_4 + 7H_2O$.

Zur Bestimmung des Nickels verfährt man ähnlich wie beim Kobalt und fällt die heisse Auflösung des Salzes in einer Porzellanschale mit Kali- oder Natronlauge. Der Niederschlag von Nickeloxydhydrat wird durch Decantation mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen. Das erhaltene Nickel muss auf einen Gehalt an Alkali geprüft und event. wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen werden. (Siehe Kobaltchlorür p. 9).

Die Schwefelsäure wird als Baryumsulfat bestimmt (p. 2).

Durch Trocknen bei 103° C. verliert das Nickelsulfat 6 Moleküle Wasser, während das siebente Molekül erst bei einer Temperatur von 280° C. entweicht.

Digitized by Google

Eisenvitriol $FeSO_4 + 7H_2O$.

Bestimmung des Eisenoxyduls. Die wässerige Auflösung des lufttrockenen Salzes (circa 1 Grm.) wird zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd mit Salpetersäure versetzt und erwärmt. Hat die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen, so fügt man Ammoniak in einigem Ueberschuss hinzu und lässt den entstandenen rothbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat absitzen. Derselbe wird durch Decantation mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und im Platin- oder Porzellantiegel über der einfachen Gaslampe geglüht, nachdem vorher das vom Niederschlage befreite Filter am Platindraht verbrannt wurde. $Fe_2O_3 : 2Fe = 160 : 112$.

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht am Besten in der vom Eisenoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit. Dieselbe wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und in der Siedhitze mit Chlorbaryum gefällt. Das Baryumsulfat wird, wie bei Kupfervitriol (p. 2) näher angegeben, bestimmt.

Um den Wassergehalt des Eisenvitriols zu ermitteln, kann man nicht auf die Art verfahren, dass man eine abgewogene Menge in einem Tiegel bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, indem hierbei das Eisenoxydulsalz allmählich in Eisenoxydsalz übergeht. Das Trocknen muss daher beim Ausschluss der Luft geschehen. Zu diesem Ende tarirt man ein kleines Glaskölbchen von schwer schmelzbarem Glase[1]), bringt die Substanz hinein (ungefähr 0,5 Grm.) und bestimmt das Gewicht. Man zieht nun die Röhre des Kölbchens, etwa 2 Cm. von der Kugel entfernt, zu einer Spitze aus, indem dieselbe gleichzeitig retortenförmig umgebogen wird und erhitzt dann den Inhalt der Kugel, bis alles Wasser aus dem Halse der Retorte ausgetrieben ist. (Der Eisenvitriol verliert sämmtliches Wasser bei ungefähr 280° C.) Treten keine Wasserdämpfe mehr auf, so wird,

---

1) Dieses Kölbchen wird leicht durch Anblasen einer kleinen Kugel an ein Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase hergestellt.

Digitized by Google

während die Kugel noch heiss ist, die Spitze der Röhre zugeschmolzen und der Apparat erkalten gelassen. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze ab und wägt nun die Retorte inclusive Spitze wieder zurück [1]).

Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$.

Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. I. Directe Bestimmung. 0,5 Grm. des krystallisirten, lufttrockenen Salzes werden in ungefähr 100 CC. Wasser gelöst und mit 10 CC. einer Chlormagnesiumlösung versetzt, welche im Liter 101,5 Grm. krystallisirtes Chlormagnesium, 200 Grm. Chlorammonium und 400 Grm. Ammoniak (von 0,96 spec. Gewicht) enthält [2]). Nach 3—4 Stunden langem Stehen [3]) wird der Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat abfiltrirt [4]) und mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht und 3 Thln. Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine Trübung von Chlorsilber gibt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag in einen Porzellantiegel gebracht, das sorgfältig gereinigte Filter auf dem umgekehrten Tiegeldeckel eingeäschert und der Tiegel zuerst schwach und dann allmählich stärker über der gewöhnlichen Gaslampe geglüht. $Mg_2P_2O_7 : 2PO_4 = 222 : 190$.

II. Indirecte Bestimmung. Die Lösung von ungefähr 0,2 Grm. Substanz in circa 50 CC. Wasser wird mit

---

1) Methode zur directen Bestimmung des Wassers siehe p. 22.

2) 1000 CC. dieser Lösung fällen 35,5 Grm. Phosphorsäure.

3) Ist die Auflösung der Phosphorsäure verdünnter und in 100 CC. weniger als 0,1 Grm. Phosphorsäure vorhanden, so ist ein längeres Stehen zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlages erforderlich.

4) Der Niederschlag ist selbst in ammoniakhaltigem Wasser nicht ganz unlöslich, weshalb man, um ein lang andauerndes Auswaschen zu umgehen, sich vortheilhaft einer Saugpumpe zum Filtriren bedient.

Digitized by Google

etwa 10 CC. Molybdänlösung[1]) versetzt und die Flüssigkeit zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure 4—6 Stunden lang bei ungefähr 50° C. digerirt. Nach dem Erkalten wird der gelbe Niederschlag von Ammoniummolybdänphosphat abfiltrirt, mit Molybdänlösung (1 : 3) oder einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammoniumnitrat (15 Grm. Salz in 100 CC. Wasser) ausgewaschen und nun auf dem Filter mit möglichst wenigem, warmem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak und 3 Thle. Wasser) gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird nach und nach mit soviel Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis der hierdurch entstehende Niederschlag sich nur allmählich wieder auflöst (die Flüssigkeit also noch alkalisch ist), und nach dem Erkalten mit Chlormagnesiumlösung gefällt. Der hier erhaltene Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat muss, da derselbe leicht etwas Molybdänsäure zurückhalten kann, behufs Verflüchtigung der letzteren schliesslich über dem Gebläse stark geglüht werden.

Bestimmung des Natriums. Zur directen Natriumbestimmung muss die Phosphorsäure vorher abgeschieden werden. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässerige Auflösung von circa 0,5 Grm. Substanz mit Bleiessig, so lange noch eine Fällung von Bleiphosphat entsteht. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Filtrate das überschüssig hinzugefügte Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die von dem erhaltenen Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält nach dem Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure alles Natrium als Chlornatrium. Das Eindampfen kann in einer Porzellanschale vorgenommen werden; der Rückstand wird dann in möglichst wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einem Platintiegel auf dem

1) Die Molybdänlösung wird durch Auflösen von 150 Grm. Ammoniummolybdat in 1 Liter Wasser erhalten. Diese Auflösung giesst man in 1 Liter reiner Salpetersäure von käuflicher Concentration. 100 CC. dieser Lösung entsprechen 0,1 Grm. Phosphorsäure. Die Concentration der Phosphorsäurelösung ist so einzurichten, dass 0,1—0,2 Grm. in 50—100 CC. Flüssigkeit enthalten sind.

Digitized by Google

Wasserbade verdunstet und das rückständige Chlornatrium in dem gut verschlossenen Tiegel schwach geglüht. Um einen Verlust durch Decrepitiren des Salzes zu vermeiden, ist es nothwendig, dass dasselbe vor dem eigentlichen Glühen längere Zeit (am Besten in einem Luftbade bei etwa 110° C.) getrocknet wird. Da das Chlornatrium in starker Rothglühhitze flüchtig ist, so muss die Temperatur so regulirt werden, dass nur der Boden des Tiegels in schwaches Glühen geräth. NaCl : Na = 58,46 : 23.

Wasserbestimmung. Durch Trocknen des Salzes bei 300° C. verliert dasselbe 12 Moleküle Krystallwasser; wird dieser Rückstand schwach geglüht, so geht das Natriumphosphat in Natriumpyrophosphat über. ($2Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7$.)

Trennung des Baryts von Kalk [1]).

1) Durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Ungefähr 1 Grm. der Carbonate wird in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft und das Baryum mit Kieselfluorwasserstoffsäure als Kieselfluorbaryum gefällt. Zur vollständigen Abscheidung der letzteren Verbindung vermischt man die Flüssigkeit mit einem Drittel Volumen Alkohol. Der Niederschlag wird, nachdem er sich vollständig abgesetzt hat, auf einem bei 100° C. vorher getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und schliesslich bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet. $BaSiFl_6 : BaCO_3 = 279 : 197$.

In dem Filtrat wird das Calcium als Calciumsulfat bestimmt. Zu diesem Ende wird die filtrirte Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einer Platinschale (oder Tiegel) verdampft und der Rückstand geglüht und gewogen. $CaSO_4 : CaCO_3 = 136 : 100$.

Eine andere Trennungsmethode beruht auf der Zersetz-

1) Zur Analyse benutzt man zweckmässig ein Gemisch der beiden Carbonate.

Digitized by Google

barkeit des Calciumsulfats durch Ammoniumcarbonat. Man verdampft in einer Porzellanschale die chlorwasserstoffsaure Auflösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (wobei ein Ueberschuss möglichst zu vermeiden ist), verjagt die Schwefelsäure durch stärkeres Erhitzen und versetzt den Rückstand mit einer concentrirten Auflösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak hinzugefügt hat. Nach 4—6 Stunden ist das Calciumsulfat in Calciumcarbonat übergeführt [1]), während das Baryumsulfat nicht zersetzt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, zuerst mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung und dann mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr enthält. Behandelt man nun den Niederschlag mit ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so geht das Calciumcarbonat als Chlorcalcium in Auflösung und wird in dieser als Calciumoxalat abgeschieden (p. 1). Das in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Baryumsulfat wird als solches gewogen. (Siehe Bestimmung der Schwefelsäure p. 2). $BaSO_4 : BaCO_3 = 233 : 197$. $CaO : CaCO_3 = 56 : 100$.

Trennung des Strontians von Kalk [2]).

Die Trennung dieser Körper basirt auf dem verschiedenen Verhalten der Nitrate gegen absoluten Alkohol. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wird auf Zusatz von Salpetersäure im Wasserbade verdampft, der Rückstand nochmals mit Salpetersäure versetzt und wiederum abgedampft, so dass derselbe frei von Chlorwasserstoffsäure ist. Die Nitrate werden mit absolutem Alkohol (oder besser einem Gemisch von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether) übergossen und oftmals umgerührt. In Auflösung geht Calciumnitrat. Das Strontiumnitrat wird abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, durch Eindampfen mit

1) Die Zersetzung kann durch öfteres Umrühren der Flüssigkeit befördert werden.

2) Hierzu können ebenfalls die beiden Carbonate verwandt werden.

Digitized by Google

verdünnter Schwefelsäure in Strontiumsulfat übergeführt und als solches bestimmt.

Das Calcium wird, nach dem Verjagen des Alkohols und Aethers, als Calciumoxalat abgeschieden.

Trennung des Baryts, Strontians, Kalks und der Magnesia.

Zur Trennung der Magnesia von den alkalischen Erden verdampft man die Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit starkem Alkohol und fügt tropfenweise concentrirte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss hinzu. Hierdurch werden Baryt, Strontian und Kalk als Sulfate ausgeschieden, während Magnesiumsulfat in Auflösung bleibt. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, wird derselbe abfiltrirt, zuerst mit absolutem Alkohol, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt, dann (zur Entfernung kleiner Mengen mitgefällten Magnesiumsulfats) mit Alkohol von 35—40 Proc. vollkommen ausgewaschen. In der von den unlöslichen Sulfaten abfiltrirten Flüssigkeit wird die Magnesia, nach dem Verjagen des Alkohols und Versetzen mit Ammoniak im Ueberschuss, als Magnesium-Ammoniumphosphat abgeschieden (siehe p. 3).

Zur Trennung der Sulfate der alkalischen Erden benutzt man das verschiedene Verhalten derselben gegen Ammoniumcarbonat: Strontium- und Calciumsulfat werden in Carbonate übergeführt, während Baryumsulfat nicht zersetzt wird (p. 14). Der Niederschlag wird mit einer concentrirten Auflösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak hinzufügt, übergossen und häufig umgerührt. Nach ungefähr 6stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung und Wasser ausgewaschen (siehe Baryt von Kalk p. 15) und dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Das unlösliche Baryumsulfat wird als solches gewogen (p. 2) und die Chlorüre von Calcium und Strontium, wie p. 15 angegeben, getrennt.

Digitized by Google

Bleichromat $PbCrO_4$.

Die vorher bei 100° C. getrocknete, fein gepulverte Substanz (etwa 0,5 Grm.) wird mit starker, rauchender Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zersetzung digerirt und die überschüssige Säure verdampft. Hierdurch wird das Blei in Chlorblei und das Chrom in Chromchlorid übergeführt. Zur vollständigen Abscheidung des ersteren versetzt man die erkaltete Flüssigkeit mit starkem Alkohol und filtrirt das Chlorblei auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab. Nach dem Auswaschen desselben mit Alkohol wird der Niederschlag bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. $PbCl_2 : Pb = 277{,}92 : 207$.

Das Chrom wird in der von Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit als Chromoxydhydrat abgeschieden. Nach dem Verjagen des Alkohols erhitzt man die in einer Platin- (oder Porzellan-)schale befindliche Flüssigkeit [1]) zum Kochen und fügt Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Da das Chromoxydhydrat in überschüssigem Ammoniak etwas (mit röthlicher Farbe) löslich ist, so setzt man das Erhitzen so lange fort, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, wäscht dann denselben durch Decantation mit heissem Wasser vollständig aus und glüht, sammt Filter, in einem Platintiegel bis zum constanten Gewicht. $Cr_2O_3 : 2CrO_4 = 152{,}96 : 232{,}96$.

Eine andere Methode der Trennung von Blei und Chrom besteht in der Abscheidung des ersteren als Schwefelblei in der chlorwasserstoffsauren Auflösung. Man versetzt die Lösung mit so viel heissem Wasser, dass alles ausgeschiedene Chlorblei gelöst wird, und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in dieselbe [2]). Das Schwefelblei wird

1) Nach den Versuchen von Souchay kann die Fällung nicht in Glasgefässen ausgeführt werden, indem das Ammoniak letztere stark angreift und stets Bestandtheile des Glases in den Niederschlag übergehen.

2) Die Fällung von Blei als Schwefelblei in chlorwasserstoffsaurer Lösung gelingt nur dann vollständig, wenn die Flüssigkeit sehr ver-

Digitized by Google

abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und als solches (auf vorherigen Zusatz von etwas Schwefelpulver), durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrome, bestimmt[1]). (Siehe p. 7.) PbS : Pb = 239 : 207.

In der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt.

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$.

Das Salz wird bis zum Schmelzen schwach erhitzt und etwa 0,5 Grm. desselben in Wasser gelöst, Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in genügender Menge hinzugefügt und nun so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit eine intensiv grüne Farbe angenommen hat. Die Lösung enthält jetzt Chromchlorid und Chlorkalium, aus welcher vorerst das Chrom, wie oben angegeben, durch Ammoniak ausgeschieden wird. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale abgedampft, der Rückstand in einen Platintiegel gebracht und nach dem Eindampfen das vorhandene Chlorammonium bei möglichst niedriger Temperatur verflüchtigt. Der Rückstand von Chlorkalium wird in dem gut verschlossenen Tiegel schwach erhitzt, und zwar so, dass nur der Boden des Tiegels schwach rothglühend wird.

Dolomit.

Die Bestandtheile sind: Calcium- und Magnesiumcarbonat, gewöhnlich mit kleinen Mengen von Eisenoxydulcarbonat, Thonerde und Kieselsäure.

Zur Bestimmung der Oxyde werden 1—1,5 Grm. der fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Substanz in einer kleinen, bedeckten Porzellanschale auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erwärmt, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr wahrnehmbar ist, und dann die

---

dünnt ist und das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas längere Zeit hindurch fortgesetzt wird.

1) Durch starkes Glühen wird Schwefelblei verflüchtigt. Man sorge daher dafür, dass nur der Boden des Tiegels schwach rothglühend wird. (Classen, Journ. f. prakt. Chemie. 96. 257.)

Digitized by Google

Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft. Zur vollständigen Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure und unzersetzter Gangart wird der trockene Rückstand eine Zeit lang auf ungefähr 120° C. im Luftbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird derselbe mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, die Schale auf dem Sandbade schwach erwärmt und nun mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen im Platintiegel stark geglüht und gewogen.

Das Filtrat von Kieselsäure versetzt man zur Oxydation des Eisenoxyduls mit Salpetersäure, erwärmt, bis eine rein gelbe Lösung entsteht, und fügt nun, unter beständigem Umrühren, Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Der Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde wird möglichst rasch bei Luftabschluss filtrirt, etwas mit heissem Wasser ausgewaschen, auf dem Filter wieder in verdünnter, warmer Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt [1]). Gewöhnlich ist der durch Ammoniak entstandene Niederschlag so gering, dass man einfach, durch Glühen desselben im Platintiegel, die Gesammtmenge beider Oxyde bestimmt. Will man beide nebeneinander bestimmen, so verfährt man nach p. 74.

In der von Eisenoxyd-Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man den Kalk durch einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat. Das Calciumoxalat wird entweder in Calciumcarbonat oder Calciumoxyd übergeführt. (Siehe p. 1.) Da dem Calciumoxalat stets etwas Magnesiumoxalat beigemengt ist, so muss man bei genauen Analysen den abfiltrirten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure lösen und die Fällung wiederholen. Zu diesem Zwecke versetzt man die Auflösung mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und fügt noch etwas Ammoniumoxalat hinzu. Die beiden Filtrate werden vereinigt, wenn nöthig, durch Abdampfen concentrirt und die Magnesia in der kalten Flüssigkeit auf

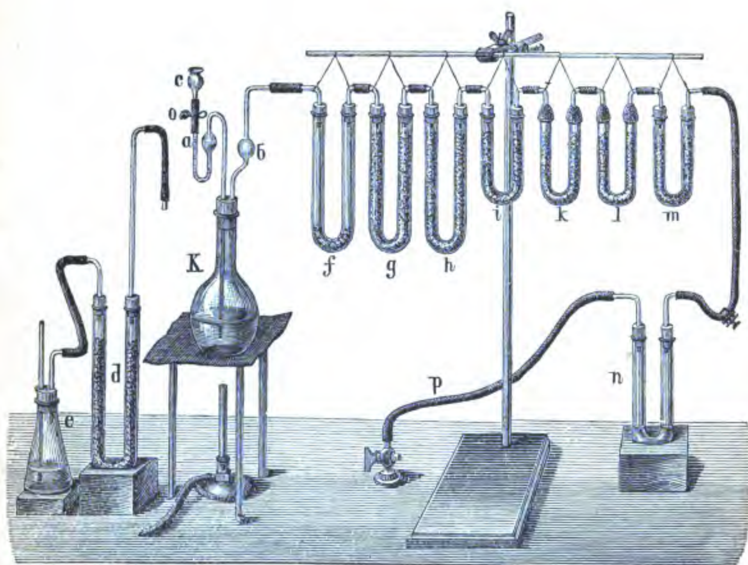
1) Diese zweimalige Ausfällung ist deshalb erforderlich, weil der erste Niederschlag stets Kalk und Magnesia enthält.

Digitized by Google

Zusatz von Phosphorsalz als Magnesium-Ammoniumphosphat abgeschieden. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages ist bereits p. 3 angegeben.

Die Kohlensäure des Dolomits wird nach dem von Kolbe ursprünglich angegebenen, von Fresenius wesentlich modificirten Verfahren, aus der Gewichtszunahme einer mit Natronkalk gefüllten Röhre bestimmt [1]). Der von Fresenius angegebene Apparat (Figur 2) wird aus folgenden Theilen zusammengesetzt.

Figur 2.



Der zur Zersetzung der Substanz dienende, 200—300 CC. fassende Kolben *K* ist mit einem zweimal durchbohrten Kautschukstopfen verschliessbar; die eine Durchbohrung enthält die Sicherheitsröhre *a*, die andere die mit einer Kugel

1) Die Bestimmung der Kohlensäure aus der Gewichtsdifferenz siehe Analyse der Soda.

Digitized by Google

verseheneRöhre *b*. Die Sicherheitsröhre ist bei *a* abgeschnitten und mittels eines Gummischlauches mit dem Trichter *c* verbindbar, so dass man einerseits mit Hülfe des Quetschhahnes *o* den Zufluss der Säure reguliren kann, andrerseits nach Beendigung des Versuchs die Röhre mit der Natronkalkröhre *d* und dem Kalilauge enthaltenden Fläschchen *e* verbinden kann. Die Kugelröhre *b*, welche zur Condensation mitübergehenden Wasserdampfes dient, ist am unteren Ende schräg abgeschnitten. Um die Kohlensäure vollständig von Wasserdampf und Salzsäure zu befreien, bringt man hinter dem Entwicklungskolben drei U förmig gebogene Röhren, etwa 17 Cm. lang und 16 Mm. weit, an, wovon die erste Röhre *f* nur im unteren umgebogenen Theile, die zweite *g* aber vollständig mit Chlorcalciumstückchen angefüllt ist. Die Röhre *h* dient einzig zur Aufnahme übergegangener Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe wird mit kleinen Bimssteinstückchen, welche man vorher mit einer concentrirten Auflösung von Kupfersulfat gekocht und dann im Luftbade bei 250—300° C. getrocknet hat, gefüllt. Mit *h* ist noch die Chlorcalcium enthaltende Röhre *i* verbunden. Zur Absorption der Kohlensäure sind mit letzterem Rohre die beiden 11 Cm. langen und 12 Mm. weiten Röhrchen *k* und *l* verbunden, welche zu $^5/_6$ mit grobkörnigem Natronkalk und an den äusseren Enden mit Chlorcalciumstückchen angefüllt sind. Damit das Gewicht dieser Röhrchen nicht durch von aussen eindringende Kohlensäure oder Wasserdampf verändert wird, befindet sich damit verbunden noch das Röhrchen *m*, von denselben Dimensionen wie die beiden Absorptionsröhrchen, dessen innerer, dem Apparate zugewandter Schenkel Chlorcalcium, und dessen äusserer Schenkel Natronkalk enthält. Um den Gang der Zersetzung besser beurtheilen zu können, kann man noch das Röhrchen *n* anbringen, dessen beide Schenkel durch etwas Wasser abgeschlossen sind.

Bezüglich des zu verwendenden Chlorcalciums ist zu berücksichtigen, dass dieses ebenfalls Kohlensäure absorbiren kann, was man vorher zu prüfen hat.

Digitized by Google

Sind die beiden Absorptionsröhren *k* und *l* gewogen [1]), und enthält der Entwicklungskolben die abgewogene Menge Substanz (2—3 Grm.), so überzeugt man sich zuerst, ob der ganze Apparat dicht ist. Es werden alle Theile miteinander verbunden, der Quetschhahn *o* geschlossen und nun mit Hülfe eines Aspirators oder einer Wasserluftpumpe durch Saugen an dem Schlauch-Ende *p* die Luft in dem Apparat verdünnt. Bei vollkommnem Schliessen aller Theile dauert das Durchstreichen von Luft durch *n* nur kurze Zeit. Man öffnet jetzt den Quetschhahn *o*, giesst etwas Wasser in den Kolben, schliesst den Quetschhahn wieder, füllt dann die obere Trichterröhre mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und lässt durch theilweises Oeffnen des Quetschhahnes nach und nach die Säure in den Kolben einfliessen. Ist keine Einwirkung der Säure auf die Substanz mehr wahrzunehmen, so nimmt man den Trichter *c* ab, verbindet die Trichterröhre *a* mit der Röhre *d* und dem Kölbchen *e* und saugt einen langsamen Luftstrom durch den Apparat, indess man den Inhalt des Entwicklungskolbens zum schwachen Sieden bringt. Durch den Luftstrom wird alle Kohlensäure in die Absorptionsröhren übergeführt, während das Erhitzen der Flüssigkeit das Austreiben der in derselben absorbirten Kohlensäure bezweckt. Nach dem vollständigen Erkalten werden die Röhren *k* und *l* zurückgewogen, und es drückt die Gewichtszunahme derselben die Menge vorhandener Kohlensäure aus.

Verliert der bei 100° C. getrocknete Dolomit beim stärkeren Erhitzen noch Wasser, so kann dies nicht etwa auf die Art bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge desselben schwach glüht und den Wassergehalt aus der Differenz bestimmt; es würde dann neben dem Wasser noch Kohlensäure ausgetrieben und ferner vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd übergeführt werden. In diesem Falle wird das

1) Damit diese während des Abwiegens durch Aufnahme von Wasser etc. ihr Gewicht nicht verändern, werden dieselben mit kleinen abgerundeten Glasstäbchen geschlossen.

Digitized by Google

Wasser durch directe Wägung desselben bestimmt. Zum Erhitzen der Substanz benutzt man eine an dem einen Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche eine Länge von etwa 30 Cm. und eine Weite von 12 Mm. besitzt. Diese Röhre füllt man bis zu $^1/_3$ mit vorher schwach geglühtem Bleicarbonat, bringt dann eine Mischung von Bleicarbonat und Dolomit in dieselbe und füllt das vordere Ende mit reinem Bleicarbonat. Nachdem man durch Klopfen der Röhre auf einen Tisch einen Canal gebildet hat, wird dieselbe mit einem trocknen, durchbohrten Kautschuk- oder Korkpfropfen geschlossen und mit einer mit Chlorcalcium angefüllten, vorher gewogenen Röhre verbunden. Man legt das Rohr in einen Verbrennungsofen, erhitzt zuerst den vorderen, mit Bleicarbonat gefüllten Theil und setzt das Erhitzen allmählich der ganzen Länge nach fort.

Sollte sich noch etwas Wasser in dem, ausserhalb des Verbrennungsofens liegenden Theil der Röhre condensiren, so wird dies durch schwaches Erhitzen mittels einer kleinen Gaslampe in das Chlorcalciumrohr hinübergetrieben. Nach der Zersetzung wägt man das Chlorcalciumrohr zurück.

Alaun.

Bestandtheile: Thonerde, Kali, Ammoniak[1]), Schwefelsäure, Wasser.

Bestimmung der Thonerde und des Kalis. Es werden etwa 1,5 Grm. des Salzes in einer Platin- oder Porzellanschale in Wasser unter Erwärmen gelöst, Chlorammonium und dann Ammoniak hinzugefügt, so dass letzteres in geringem Ueberschusse vorhanden ist. Man erhitzt die Flüssigkeit so lange, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, lässt den Niederschlag von Thonerdehydrat absitzen, filtrirt und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser aus. Da das Thonerdehydrat vermöge seiner

1) Dem Kalialaun des Handels wird häufig der billigere Ammoniakalaun beigemengt.

Digitized by Google

gelatinösen Beschaffenheit sich nur sehr langsam auswäscht, so ist es zweckmässig, sich entweder der Saugpumpe beim Filtriren zu bedienen oder den unvollkommen ausgewaschenen Niederschlag erst zu trocknen und dann das Auswaschen fortzusetzen. Der scharf getrocknete Niederschlag wird in einen Platintiegel gebracht, das Filter für sich eingeäschert und nun in dem gut verschlossenen Tiegel zuerst schwach und allmählich stärker erhitzt. Da bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht neben Thonerde auch Thonerdesulfat niederfällt[1]), so muss das Erhitzen des Niederschlages schliesslich noch über der Gebläselampe fortgesetzt werden.

Die von dem Thonerde-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Kalis als Kaliumsulfat in einer Platin- oder Porzellanschale abgedampft, der Rückstand in einen Platintiegel gebracht und zur Verjagung der Ammoniaksalze schwach geglüht. Der hier bleibende Rückstand ist nicht reines Kaliumsulfat sondern ein Gemenge dieses Salzes mit Kaliumhydrosulfat. Um letzteres in Kaliumsulfat überzuführen (was durch Glühen desselben nur allmählich geschieht), bringt man in den schwach glühenden Tiegel wiederholt kleine Stückchen von reinem Ammoniumcarbonat und setzt das Glühen in dem bedeckten Tiegel fort. Nimmt das Gewicht des Tiegels nach erneutem Erhitzen mit Ammoniumcarbonat nicht mehr ab, so ist der Rückstand reines Kaliumsulfat.

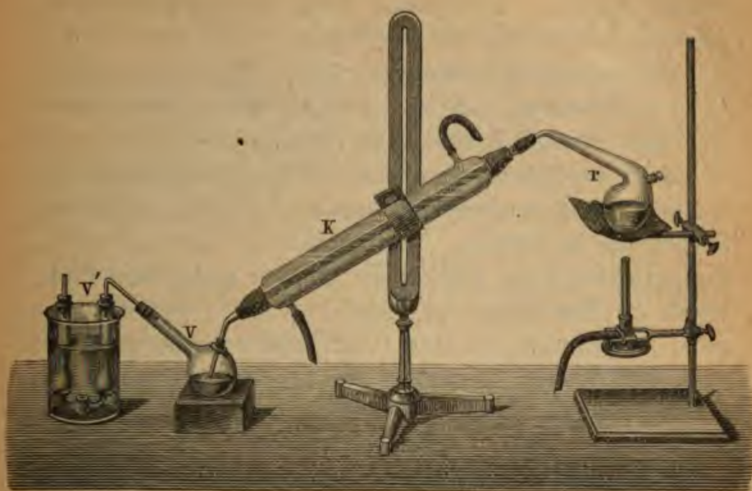
Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht durch Zersetzung des Ammoniumsulfats durch Kali- oder Natronhydrat, und bedient man sich hierzu zweckmässig des Fig. 3 abgebildeten Apparates. Die tubulirte Retorte *r* enthält eine concentrirte Auflösung von Kali- oder Natronhydrat, die beiden Vorlagen *v* und *v'* sind theilweise mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angefüllt. Das übergehende Ammoniak passirt den Kühler *K*. Da Korksubstanz und Kautschuk leicht etwas Ammoniak aufnehmen, so muss man Sorge tragen, dass

---

1) Aus diesem Grunde kann die Bestimmung der Schwefelsäure nicht in der von Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit geschehen.

Digitized by Google

Figur 3.



letzteres nicht mit diesen Substanzen in Berührung gelangt. Ist der Apparat zusammengestellt, so bringt man die in einem kleinen Glasröhrchen befindliche abgewogene Substanz mit dem Röhrchen durch den seitlichen Tubulus in die Retorte und destillirt etwa $^1/_3$ des Inhaltes der Retorte über. Die in den Vorlagen befindliche Flüssigkeit wird, zur Bestimmung des gebildeten Chlorammoniums als Ammoniumplatinchlorid, mit einer concentrirten neutralen Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und im Wasserbade, bei möglichst niedriger Temperatur, bis fast zur Trockne verdampft. Den kalten Rückstand versetzt man mit Weingeist von 80 Vol. Proc., rührt die Flüssigkeit um und filtrirt, nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, das Ammoniumplatinchlorid auf einem bei 130° C. getrockneten und gewogenen Filter ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol, und zuletzt mit einer Mischung aus gleichen Volumen Alkohol und Aether, trocknet man den Niederschlag bei 130° C. bis zum constanten Gewicht.

Ist die Menge des Niederschlages gering, so kann man,

Digitized by Google

statt denselben auf einem gewogenen Filter zu filtriren und zu trocknen, das Ammoniumplatinchlorid durch Glühen im Porzellantiegel in metallisches Platin überführen und hieraus den Ammoniakgehalt berechnen.

Um bei dieser Bestimmung keinen Verlust zu erleiden, ist es nothwendig, den Niederschlag zuerst ganz schwach und dann allmählich stärker zu erhitzen.

Statt das Chlorammonium in die Platinverbindung überzuführen, kann man auch einfach das Gewicht der ersteren Verbindung bestimmen. In diesem Falle wird die in den Vorlagen befindliche Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand im Luftbade bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Diese Methode liefert indess wenig genaue Resultate, da hierbei stets etwas Chlorammonium verflüchtigt wird.

Das Ammoniak lässt sich endlich noch auf die Art ermitteln, dass man dasselbe in einem abgemessenen Quantum einer Säure (Chlorwasserstoff-, Schwefel- oder Oxalsäure) von bekannter Stärke auffängt und den nicht neutralisirten Theil der Säure mit einer titrirten Alkalilösung zurücktitrirt. Das Nähere dieser Operation siehe unter: Analyse des Guanos.

Enthält der Alaun, was seltener der Fall ist, Eisenoxyd, so wird dies am Besten in einer grösseren Menge (5—10 Grm.) nach p. 59 maassanalytisch bestimmt. Das gefundene Eisenoxyd muss dann von dem Thonerde-Niederschlage in Abzug gebracht werden.

Die Schwefelsäure wird in einer besonderen Portion wie gewöhnlich als Baryumsulfat bestimmt (p. 2).

Was die Bestimmung des Wassers im Alaun anbelangt, so kann diese nicht aus dem Gewichtsverlust der geglühten Substanz geschehen, indem neben Wasser auch Schwefelsäure und bei Gegenwart von Ammoniak dieses ebenfalls verflüchtigt wird. Ist der Alaun frei von Ammoniak, so kann die Wasserbestimmung nach der bei Dolomit (p. 22) angegebenen Methode ausgeführt werden. Diese Methode ist indess nicht bei Gegenwart von Ammo-

Digitized by Google

niak anwendbar, indem letzteres beim Glühen mit Bleicarbonat ausgetrieben und ebenfalls von Chlorcalcium aufgenommen wird. In diesem Falle verbindet man die mit Bleicarbonat und Alaun beschickte Röhre mit zwei U förmigen Röhren, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen enthalten. Durch die Gewichtszunahme der vorher gewogenen Röhrchen constatirt man die Menge von Wasser plus Ammoniak, von welcher die direct gefundene Menge des letzteren abzuziehen ist.

Schwerspath.

Bestandtheile: Baryumsulfat, häufig mit kleinen Mengen Strontiumsulfat.

Die sehr fein zerriebene und bei 100° C. getrocknete Substanz (1 Grm.) wird in einem Platintiegel mit dem 4—5fachen Gewicht Natriumcarbonat[1]) innig gemengt und über der Gebläselampe geschmolzen. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis die Masse ruhig fliesst und giesst nun den flüssigen Inhalt in eine bereit stehende Platinschale. Ist letztere hinreichend geräumig, so bringt man, nach dem Erkalten, den Tiegel in dieselbe, übergiesst mit Wasser und digerirt nun so lange im Wasserbade, bis man mit einem Glasstabe keine harten Stückchen mehr wahrnehmen kann. Will man den flüssigen Inhalt nicht ausgiessen, so lässt man den Tiegel erkalten und bringt ihn dann in eine grössere Porzellanschale, in welcher man das Erwärmen mit Wasser vornimmt, welches Verfahren aber längere Zeit in Anspruch nimmt. Die wässerige Auflösung enthält neben unzersetztem Natriumcarbonat sämmtliche Schwefelsäure als Natriumsulfat. Der weisse Rückstand besteht aus Baryum- und Strontiumcarbonat. Nachdem man den Tiegel vom anhängenden Niederschlag

1) Dieses stellt man durch schwaches Erhitzen des Natriumhydrocarbonats (doppeltkohlensauren Natrons) dar, welches chemisch rein im Handel vorkommt. Hat man kein Gebläse zur Verfügung, so bedient man sich zur Aufschliessung des leichter schmelzbaren Gemisches von 5 Thln. Natriumcarbonat mit 7 Thln. Kaliumcarbonat.

Digitized by Google

gereinigt und mit Wasser ausgespült hat, wird der Niederschlag abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt. Das Gewicht des im Platintiegel schwach geglühten Niederschlages bezeichnet die Summe von Baryum- und Strontiumcarbonat. Zur Bestimmung des Strontiumgehaltes in demselben löst man in möglichst wenig, verdünnter Chlorwasserstoffsäure, entfernt die überschüssige Säure durch Abdampfen und scheidet das Baryum mit Kieselfluorwasserstoffsäure ab. Man verfährt hierbei genau, wie bei der Trennung des Baryums von Calcium angegeben wurde (p. 14).

In der von Kieselfluorbaryum abfiltrirten Flüssigkeit wird das Strontium als Strontiumsulfat bestimmt. Das Filtrat wird auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure in einer Platinschale oder -tiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand schwach geglüht. Das gefundene Strontiumsulfat wird auf Strontiumcarbonat berechnet und von der oben erhaltenen Summe der beiden Carbonate in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in dem wässerigen Auszuge der geschmolzenen Masse versetzt man die Flüssigkeit vorsichtig (im bedeckten Becherglase) mit Chlorwasserstoffsäure, so lange noch ein Aufbrausen eintritt, erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und fällt mit Chlorbaryum (p. 2).

Enthält der Schwerspath Kieselsäure, so befindet sich diese neben dem Natriumsulfat in der wässerigen Auflösung der Schmelze und muss dann vor der Bestimmung der Schwefelsäure abgeschieden werden. In diesem Falle wird die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte und erwärmte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Zeit auf etwa 120° C. erhitzt, nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und dann in Wasser gelöst. (Siehe Dolomit p. 19.) Die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt, die Menge der ersteren durch starkes Glühen im Platintiegel bestimmt.

Ist in dem Schwerspath neben Strontiumsulfat auch

Digitized by Google

Calciumsulfat enthalten, so kann man die drei Sulfate nach p. 16 durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat trennen.

Trennung des Kalis von Natron [1]).

Die Trennung der beiden Alkalien beruht auf der Fällbarkeit des Kaliums als Kaliumplatinchlorid, während die entsprechende Natriumdoppelverbindung in Auflösung bleibt. Die bei 100° C. vorher getrockneten Chloride (etwa 0,5 Grm.) werden in einer Porzellanschale in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einer concentrirten, neutralen Auflösung von Platinchlorid versetzt[2]) und im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur bis fast zur Trockne verdampft. Den kalten Rückstand übergiesst man mit Alkohol von 80 Vol. Proc., rührt um und behandelt das Kaliumplatinchlorid genau wie die Ammoniumverbindung. (Siehe p. 25.) Wird das Auswaschen mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether bewerkstelligt, so geht kein Kaliumplatinchlorid in Lösung. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit muss indess stets auf einen Gehalt an gelöstem Kaliumplatinchlorid geprüft werden. Man verdampft dieselbe nochmals auf Zusatz von etwas Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne und behandelt den Rückstand wiederum mit Alkohol. Die gefundene Menge von Kaliumplatinchlorid berechnet man auf Chlorkalium. ($K_2PtCl_6 : 2KCl = 488,96 : 149,12$). Der Gehalt an Chlornatrium ergibt sich dann aus der Differenz der angewandten Chloralkalien.

Statt das Chlorkalium als Platindoppelverbindung abzuscheiden, kann man auch, zur Bestimmung der beiden

---

1) Zur Analyse benutzt man ein Gemisch aus gleichen Theilen Chlorkalium und Chlornatrium.

2) Man muss so viel Platinchlorid hinzufügen, dass nicht allein das Kaliumplatinchlorid ausgeschieden, sondern auch alles Chlornatrium in Natriumplatinchlorid übergeführt wird, weil sonst dem Kaliumplatinchlorid stets Chlornatrium beigemengt ist, welches sich durch Auswaschen mit Alkohol nicht ganz entfernen lässt.

Digitized by Google

Chloride, einfach den Chlorgehalt einer abgewogenen Menge der Substanz bestimmen[1]) und hieraus den Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium berechnen. Zur Bestimmung des Chlors wird die wässrige Auflösung mit Silbernitrat gefällt und das erhaltene Chlorsilber gewogen. (Siehe Chlorbaryum p. 5.)

Bezeichnet S die Summe von Chlorkalium und Chlornatrium,
C die gefundene Chlormenge,
x die unbekannte Menge von Chlorkalium,
y die unbekannte Menge von Chlornatrium,
so ist $x + y = S$ (1).

Das Molekulargewicht des Chlorkaliums beträgt 74,57; dasselbe enthält also in 1 Gewichtstheil $\frac{35,46}{74,57} = 0,47552$ Chlor, das Molekulargewicht des Chlornatriums ist 58,46; der Chlorgehalt desselben ist $\frac{35,46}{58,46} = 0,60657$.

Demnach ist: $0,47552x + 0,60657y = C$ (2).

Aus den beiden Gleichungen ergibt sich:

$$x = \frac{0,60657\,S - C}{0,13105}$$

$$y = S - x.$$

Anstatt das Chlor gewichtsanalytisch, als Chlorsilber zu bestimmen, kann dasselbe viel rascher und ebenso genau auch maassanalytisch bestimmt werden.

Diese Art der Bestimmung beruht auf dem Verhalten einer Silbernitratlösung von bekannter Stärke gegen die Lösung eines Chloralkalimetalls, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chromsäure. Fügt man nämlich zu der Lösung eines Chloralkalimetalls, welche man mit Kaliumchromat versetzt hat, Silbernitratlösung, so wird zuerst alles Chlor als Chlorsilber gefällt, wonach erst das Silber auf die Chromsäure

1) Diese indirecte Bestimmung von Kali neben Natron ist jedoch nur dann genau, wenn der Gehalt an Chlorkalium neben Chlornatrium nicht zu gering ist.

Digitized by Google

des Chromats, unter Bildung von Silberchromat, einwirkt. Das Auftreten dieses letzteren Körpers, welcher durch eine intensiv blutrothe Farbe ausgezeichnet ist, dient als Erkennung der Endreaction.

Zur Ausführung der Chlorbestimmung nach dieser Methode lässt man aus der Bürette von der Silbernitratlösung so lange zu der wässerigen, mit einigen Tropfen Kaliumchromat versetzten, Lösung des Chlormetalls, unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit, hinzufliessen, bis der weisse Niederschlag von Chlorsilber durch das auftretende Silberchromat deutlich röthlich gefärbt ist[1]). Der Gehalt an Chlor ergibt sich aus der verbrauchten Anzahl CC. Silbernitratlösung.

Man bedarf hierzu:

1) einer neutralen Auflösung von Silbernitrat. Man macht die Lösung $^1/_{10}$ normal, d. h. man löst 10,8 Grm. metallisches Silber oder 17 Grm. Silbernitrat und verdünnt bis zu 1 Liter. Enthalten 1000 CC. dieser Lösung genau 10,8 Grm. Silber, so entsprechen dieselben 3,546 Chlor, 3,646 Chlorwasserstoffsäure oder 5,846 Chlornatrium etc. Um sich aber von dem richtigen Gehalt (Titer) der Lösung näher zu überzeugen, bereitet man sich

2) eine Auflösung von Chlornatrium, welche man durch Lösen von 5,846 Grm. chemisch reinem und trockenem Kochsalz in 1 Liter Wasser erhält.

Zur Titerstellung der Silbernitratlösung lässt man nun etwa 10 CC. der Kochsalzlösung aus der Bürette ausfliessen, versetzt mit einigen Tropfen Kaliumchromat, und fügt, unter Umrühren, aus der Bürette von der Silbernitratlösung hinzu, bis die Endreaction eintritt. Ist die Silbernitratlösung $^1/_{10}$ normal, so müssen die 10 CC. Chlornatriumlösung genau 10 CC. Silberlösung entsprechen.

---

1) Da das Silberchromat in Säuren löslich ist, so muss sowohl die zu fällende Flüssigkeit als auch die Silbernitratlösung vollkommen neutral sein.

Digitized by Google

Gemisch von Chlorkalium, Chlornatrium und Magnesiumsulfat.

Um die Trennung der Magnesia von den Alkalien nach der folgenden Methode zu bewirken, muss vorerst die Schwefelsäure entfernt werden. Man fällt die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte, kochende Auflösung der Substanz mit Chlorbaryum, filtrirt das Baryumsulfat ab und dampft das Filtrat, zur Ueberführung der Alkalien und der Magnesia in Oxalate, mit einem Ueberschuss (etwa der vierfachen Menge) von reiner Oxalsäure oder Ammoniumoxalat (am Besten in einer Platinschale) zur Trockne. Durch schwaches Glühen des Rückstandes werden die Oxalate der Alkalien in Carbonate, das Magnesiumoxalat in Magnesia übergeführt. Die Alkalien werden durch Ausziehen des Rückstandes mit kleinen Mengen heissen Wassers von der Magnesia (und dem Baryumcarbonat) getrennt und durch Eindampfen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Chloralkalien übergeführt, welche nach p. 29 bestimmt werden können.

Die gewogenen Chloralkalien sind auf einen Gehalt an Magnesia zu prüfen und muss eventuel die Menge der letzteren bestimmt und in Abzug gebracht werden. (S. p. 3.) ($Mg_2P_2O_7 : 2MgCl_2 = 222 : 118,92$).

Zur Trennung der Magnesia von dem Baryumcarbonat löst man den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, fällt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt im Filtrate die Magnesia wie gewöhnlich.

Eine andere Trennungsmethode der Magnesia von den Alkalien beruht auf der Fällbarkeit der Magnesia als Magnesiumammoniumcarbonat [1]). Man fügt zu der ganz concentrirten Auflösung der Substanz eine concentrirte ammoniakalische Lösung von Ammoniumcarbonat [2]) im Ueberschuss

---

1) Es ist hierbei gleichgültig, ob Magnesia und Alkalien als Chloride, Sulfate oder Nitrate vorhanden sind.

2) Nach Schaffgotsch wird eine solche Auflösung durch Lösen

Digitized by Google

und lässt dieselbe 24 Stunden stehen. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit der zur Fällung angewandten Lösung von Ammoniumcarbonat ausgewaschen, getrocknet und durch starkes Glühen in Magnesia übergeführt. Es ist bei dieser Trennung zu berücksichtigen, dass die Magnesia stets etwas Kaliumcarbonat zurückhält. (Das Natriumcarbonat geht vollständig in Lösung.) Man ist daher genöthigt, die geglühte Magnesia mit kleinen Mengen Wasser auszuziehen und das Glühen zu wiederholen. Die wässerigen Auszüge werden der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit hinzugefügt.

Zur Bestimmung der Alkalien werden dieselben am Besten in Sulfate umgewandelt. Man erhitzt (in einer bedeckten Platin- oder Porzellanschale) die von dem Magnesia-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, zur Verflüchtigung des Ammoniaks und theilweisen Zersetzung des Ammoniumcarbonats, vorsichtig im Wasserbade, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und verdampft mit verdünnter Schwefelsäure, welche tropfenweise zu der erkalteten Flüssigkeit hinzugefügt wird, zur Trockne. Hat man das Abdampfen in einer Porzellanschale bewirkt, so bringt man den Rückstand in einen tarirten Platintiegel und glüht zur Verjagung der Ammoniaksalze. Der Rückstand enthält neben den Sulfaten der Alkalien auch Hydrosulfat, weshalb das Glühen auf wiederholten Zusatz von Ammoniumcarbonat bis zum constanten Gewicht fortgesetzt werden muss. (Siehe Bestimmung des Kaliums im Alaun p. 24.) Die erhaltenen Alkalien sind auf einen Gehalt an Magnesia zu prüfen.

Zur Bestimmung von Kali neben Natron kann man, anstatt ersteres mit Platinchlorid zu fällen [1]), auch die in

---

von 230 Grm. Ammoniumcarbonat in 180 Grm. Ammoniak vom spec. Gewicht 0,92 und Verdünnen zu 1 Liter dargestellt.

1) Hat man die Alkalien als Sulfate, so müssen dieselben, zur Bestimmung von Kali neben Natron durch Platinchlorid, vorerst in Chloride übergeführt werden. Dies geschieht entweder dadurch, dass man die Auflösung mit Chlorbaryum und den Ueberschuss des letzteren mit Ammoniumcarbonat fällt oder auch, indem man die

Digitized by Google

den Sulfaten enthaltene Schwefelsäure (nach p. 2) bestimmen und hieraus die Menge von Kalium- (y) und Natriumsulfat (x) berechnen.

Bezeichnet S das Gewicht von Natrium- und Kaliumsulfat und s die gefundene Menge Schwefelsäure, so ist

$$x = \frac{s - 0{,}45919\,S}{0{,}10419}.$$

$$y = S - x.$$

Legirung von Kupfer und Silber.

Silbermünzen.

Man löst die Silbermünze (etwa 0,5 Grm.) in einer kleinen, mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale in verdünnter Salpetersäure, was durch schwaches Erwärmen im Wasserbade unterstützt werden kann, und verdampft schliesslich die Lösung zur Trockne. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung in ein Becherglas gespült und das Silber durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt. Durch beständiges Umrühren und Erwärmen der Flüssigkeit ballt sich das Chlorsilber zusammen und kann dann nach kurzer Zeit filtrirt werden. Die weitere Behandlung des Niederschlages ist bereits bei Chlorbaryum (p. 5) angeführt worden. $AgCl : Ag = 143{,}46 : 108$.

Aus der von Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt. Man setzt das Einleiten so lange fort, bis die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht, filtrirt dann den Niederschlag möglichst rasch bei Luftabschluss ab (indem man Becherglas und Trichter mit einer Glasplatte bedeckt), wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet und glüht, auf Zusatz von etwas Schwefel, stark im Wasserstoffstrom. (Siehe p. 7.) Der Rückstand ist Kupfersulfür (Cu_2S). Da das Schwefelkupfer sich ausserordentlich leicht oxydirt, so darf man

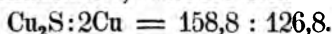
---

Sulfate wiederholt mit Chlorammonium bis zum constanten Gewicht glüht.

Digitized by Google

Filtration und Auswaschen des Niederschlages nicht unterbrechen. Sollte eine Oxydation stattfinden (was sich durch Trübung des Filtrats zu erkennen gibt), so wäscht man den auf dem Filter befindlichen Niederschlag zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vollständig aus, leitet in das trübe Filtrat nochmals Schwefelwasserstoffgas und filtrirt die kleine Menge von Schwefelkupfer auf einem besonderen Filter ab.

Vollzieht man die Fällung des Kupfers in heisser Flüssigkeit, so erhält man ein Schwefelkupfer von dichterer Beschaffenheit, welches sich leichter auswaschen lässt.



$Cu_2S : 2Cu = 158{,}8 : 126{,}8.$

Legirung von Kupfer und Zink.

Messing.

Die Legirung wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei man genau wie oben angegeben verfährt. Enthält das Messing, was gewöhnlich der Fall ist, etwas Blei, so dampft man, zur Ueberführung des Bleis in unlösliches Bleisulfat, die salpetersaure Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ab, bis alle Salpetersäure verdrängt ist. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser übergossen, die Flüssigkeit mit dem Glasstabe umgerührt, bis das ausgeschiedene Bleisulfat rein weiss erscheint und dann ein drittel Volumen Alkohol hinzugefügt[1]). Der abfiltrirte Niederschlag wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen (bis in dem Filtrat auf Zusatz von Chlorbaryum keine Trübung mehr entsteht), getrocknet und im Porzellantiegel geglüht. Bei der Einäscherung des Filters ist zu berücksichtigen, dass das noch anhaftende Bleisulfat zu Blei reducirt wird; man verfährt daher ähnlich wie dies bei Chlorsilber (p. 5) angegeben wurde, äschert das Filter auf dem umgelegten Deckel ein, löst das metallische Blei

---

1) Setzt man mehr Alkohol hinzu, so wird leicht Kupfersulfat ausgeschieden, welches durch erneuten Zusatz von Wasser wieder in Lösung gebracht werden kann.

Digitized by Google

in einigen Tropfen Salpetersäure und verdampft auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure. $PbSO_4 : Pb = 303 : 207$.

In der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit wird der Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade vollständig verdrängt und das Kupfer von Zink, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, getrennt. Da sich hierbei leicht mit dem Schwefelkupfer auch Schwefelzink niederschlägt, muss die Flüssigkeit stark mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert [1]) und gleich nach der Fällung des Kupfers filtrirt werden. In Betreff der Filtration des Schwefelkupfers ist das oben (bei der Bestimmung des Kupfers in der Silbermünze) Gesagte zu berücksichtigen. Das erhaltene Schwefelkupfer ist indess noch immer nicht ganz frei von Schwefelzink, und wenn die Trennung eine genaue sein soll, muss die Fällung nochmals wiederholt werden. In diesem Falle wird der Niederschlag in eine Porzellanschale gebracht, das Filter getrocknet, die Asche desselben dem Niederschlage hinzugefügt und in Königswasser gelöst. Man verdampft die Auflösung im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fällt, nach vorherigem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, wieder mit Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelkupfer wird, nach dem Glühen im Wasserstoffstrom, als Kupfersulfür (Cu_2S) bestimmt.

In den vereinigten Filtraten des Schwefelkupfers kann das Zink ebenfalls als Schwefelzink bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit bis zum beginnenden Sieden erhitzt, mit Ammoniak in einigem Ueberschuss und dann mit Schwefelammonium versetzt [2]). Der Niederschlag wird mit Wasser, welchem man etwas Schwefelammonium und Ammoniumnitrat zufügt, ausgewaschen, dann getrocknet

---

1) Nach den Versuchen von Grundmann sind auf 0,2 Grm. Kupferoxyd 10 CC. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,1 erforderlich.

2) Das aus heisser Lösung ausgefällte Schwefelzink ist viel dichter und leichter filtrirbar.

Digitized by Google

und mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome geglüht. (Siehe p. 7.) ZnS : Zn = 97,16 : 65,16.

Enthält das Messing kein Blei, so dampft man die salpetersaure Auflösung ohne Zusatz von Schwefelsäure ab, löst den Rückstand in Wasser, fügt Chlorwasserstoffsäure hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoffgas.

Eine andere Methode der Trennung des Kupfers von Zink beruht auf dem Verhalten des ersteren gegen Natriumhyposulfit. Versetzt man nämlich die Auflösung eines Kupfersalzes mit Natriumhyposulfit, so entsteht Kupferhyposulfit, welches beim Erwärmen leicht in Schwefelkupfer und Schwefelsäurehydrat zerfällt[1]). Zinksalze werden durch Natriumhyposulfit nicht gefällt. Um nun die Trennung der beiden Metalle nach dieser Methode auszuführen, dampft man die salpetersaure Auflösung auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure ab und fügt zu der kochenden wässerigen Lösung des Rückstandes so lange Natriumhyposulfit, als noch ein Niederschlag von Kupfersulfür entsteht. Dieses Kupfersulfür besitzt ganz andere Eigenschaften, als das durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Schwefelkupfer, es oxydirt sich nicht an der Luft und kann leicht, auch ohne Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Der Niederschlag wird eben falls im Wasserstoffstrome geglüht.

In der von Kupfersulfür abfiltrirten Flüssigkeit muss zur Bestimmung des Zinks das überschüssig hinzugefügte Natriumhyposulfit vorerst zersetzt werden. Man verdampft das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und fällt das Zink mit Natriumcarbonat. (Siehe p. 6.) In Betreff der Reinheit des erhaltenen Zinkoxyds ist das p. 6 Anm. 1) Gesagte zu berücksichtigen.

---

1) Siehe meine qualitative Analyse p. 11.

Digitized by Google

Legirung von Antimon und Blei.

Buchdruckerlettern.

Die im Diamantmörser möglichst fein zerkleinerte Legirung (circa 0,5 Grm.) wird in einer bedeckten Porzellanschale in einem Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure und concentrirter Weinsäure unter Erwärmen im Wasserbade gelöst. Die Lösung versetzt man mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und fügt einen Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium hinzu. Das Antimon geht hierbei als Antimonammoniumsulfid $Sb(SNH_4)_3$ in Auflösung[1]), während Schwefelblei ungelöst zurückbleibt. Man digerirt längere Zeit im Wasserbade, filtrirt ab, ohne den Niederschlag aufs Filter zu bringen, erwärmt denselben wiederholt mit kleinen Mengen von Schwefelammonium und bestimmt schliesslich das Schwefelblei durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrom. (p. 7.) In der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Schwefelantimon durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure abgeschieden. Man versetzt die in einem bedeckten Becherglase befindliche Lösung vorsichtig mit Salzsäure, so lange noch Ausscheidung von Schwefelantimon erfolgt und erwärmt im Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht[2]). Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel, wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Um in demselben das Schwefelantimon zu bestimmen, wägt man einen Theil des getrockneten Niederschlages in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in eine Glasröhre, leitet einen Strom von trockener Kohlensäure über, und erhitzt den Inhalt des Schiffchens so lange, bis kein Schwefel mehr entweicht und das Schwefelantimon schwarz geworden ist. $Sb_2S_3 : 2Sb = 340 : 244$.

---

1) Siehe meine qualitative Analyse p. 30.

2) Man kann dies durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Flüssigkeit beschleunigen.

Digitized by Google

Zur Controle kann man einen anderen Theil des getrockneten Niederschlages in Antimonoxydantimoniat (antimonsaures Antimonoxyd) überführen. Zu diesem Zwecke befeuchtet man eine abgewogene Menge des Niederschlages in einem gewogenen Porzellantiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 und fügt dann nach und nach eine grössere Menge (etwa das Acht- bis Zehnfache des Niederschlages) rauchende Salpetersäure hinzu. Den Tiegel bedeckt man mit einem Uhrglas oder concaven Porzellandeckel, erwärmt vorsichtig im Wasserbade, bis keine Einwirkung mehr stattfindet und dampft schliesslich ab. Die zurückbleibende Masse ist ein Gemenge von Antimonsäure und Schwefelsäure. Zur Ueberführung der ersteren in Antimonoxydantimoniat und Entfernung der Schwefelsäure erhitzt man den Inhalt des Tiegels ganz allmählich bis zum starken Glühen. $SbO_2 : Sb = 154 : 122$.

Das nach obiger Trennungsmethode erhaltene Schwefelblei hält hartnäckig etwas Schwefelantimon zurück. Die Trennung gelingt vollständiger, wenn man in der salpeterweinsauren Auflösung zuerst den grössten Theil des Bleis auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (ohne Alkohol) ausscheidet, dieses Bleisulfat (nach p. 35) als solches bestimmt und im Filtrate die Trennung des noch vorhandenen Bleis von Antimon mit Ammoniak und Schwefelammonium vornimmt. Wendet man zur Zersetzung der Legirung statt Salpetersäure und Weinsäure reine Salpetersäure an, wobei Antimonsäure ausgeschieden wird, so ist die Trennung der beiden Metalle, selbst bei wiederholtem Digeriren mit Schwefelammonium, eine sehr unvollständige.

Legirung von Zinn und Blei.

Schnellloth.

Man erwärmt die Legirung auf Zusatz von Salpetersäure, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, und dampft im Wasserbade zur Trockne ab. Den Rückstand befeuchtet man mit einigen Tropfen Salpetersäure, übergiesst mit

Digitized by Google

Wasser und filtrirt das Zinnoxyd ab. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel über der Gebläselampe stark geglüht. Die Einäscherung des Filters geschieht am Besten auf dem umgelegten Deckel des Tiegels, und die Asche wird zur Oxydation des reducirten Zinns mit einigen Tropfen Salpetersäure vorsichtig erwärmt. $SnO_2 : Sn = 150 : 118$.

Die vom Zinnoxyd-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade verdampft, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, der Rückstand nach dem Erkalten mit Alkohol übergossen und das Bleisulfat filtrirt. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht ebenfalls mit Alkohol, und derselbe wird, wie p. 35 angegeben, geglüht und gewogen.

Das durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Zinnoxyd hält stets wägbare Mengen von Bleioxyd zurück. Um dieses zu bestimmen, mengt man den gewogenen Niederschlag mit der 4—5fachen Menge von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefelpulver und schmilzt (über der einfachen Gaslampe) im Porzellantiegel. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, so geht das Zinn als Natriumzinnsulfid (Natriumsulfostannat Na_2SnS_3) in Lösung, während das dem Zinnoxyd beigemengt gewesene Bleioxyd als Schwefelblei ungelöst zurückbleibt. Dieses wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und als solches bestimmt (p. 38). Aus der Menge Schwefelblei berechnet man das Bleioxyd und bringt dies von dem erhaltenen Zinnoxyd in Abzug. $PbS : PbO = 239 : 223$.

Die Trennung des Zinns von Blei kann auch, wie die des Antimons von Blei, durch Schwefelammonium bewirkt werden. Man übergiesst den durch Eindampfen der salpetersauren Auflösung erhaltenen Rückstand mit Ammoniak und Schwefelammonium und verfährt wie oben angegeben. Das rückständige Schwefelblei wird nach dem Trocknen mit dem 4—5fachen Gewicht des aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel bestehenden Gemisches geschmolzen und die wässerige Auflösung der Schmelze, nach

Digitized by Google

der Filtration des Schwefelbleis, der Schwefelammoniumlösung hinzugefügt. Um aus dieser Auflösung das Zinnsulfid zu fällen, versetzt man die in einem bedeckten Becherglase befindliche Flüssigkeit nach und nach mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet, und erwärmt im Wasserbade. Wenn die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, filtrirt man das Gemisch von Zinnsulfid mit Schwefel ab und wäscht mit einer Auflösung von Ammoniumacetat, welcher man einige Tropfen Essigsäure zugefügt hat, vollständig aus. Den getrockneten Niederschlag bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel und erhitzt denselben, bis zur vollständigen Verbrennung des Schwefels, zuerst schwach bei Luftzutritt und dann über dem Gebläse. Zur Entfernung der letzten Mengen anhängender Schwefelsäure bringt man ein kleines Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel und wiederholt das Glühen. Das Filter wird, wie oben angegeben, auf dem umgelegten Porzellandeckel verbrannt. Der geglühte Rückstand ist SnO_2.

Legirung von Blei und Wismuth.

Die salpetersaure Auflösung der Legirung dampft man im Wasserbade bis zur Syrupdicke ab, fügt zu dem Rückstand wenig Wasser, rührt mit dem Glasstabe um und verdampft wieder. Dieses wiederholt man drei- bis viermal (der trockne Rückstand darf dann nicht mehr nach Salpetersäure riechen), übergiesst schliesslich die erkaltete Masse mit einer kalten Auflösung von 1 Thl. Ammoniumnitrat in 500 Thln. Wasser und lässt kurze Zeit stehen. Das abfiltrirte Wismuthnitrat wird mit Ammoniumnitratlösung von der obigen Concentration ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel geglüht. Das Filter wird auf dem Porzellandeckel eingeäschert. Der geglühte Niederschlag besteht aus Wismuthoxyd. $Bi_2O_3 : 2\,Bi = 468 : 420$.

Das Wismuthoxyd kann zur Controle, durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrome, in metallisches Wismuth übergeführt werden.

Digitized by Google

Aus der von Wismuthnitrat abfiltrirten Flüssigkeit wird das Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Schwefelblei abgeschieden und als solches (nach p. 38) bestimmt.

Eine andere Methode, die beiden Metalle von einander zu trennen, beruht auf der Unlöslichkeit des Bleisulfats. Man versetzt die durch Abdampfen von Salpetersäure möglichst befreite Auflösung mit soviel Chlorwasserstoffsäure, dass alles Wismuth gelöst wird [1]). Um die richtige Menge der hinzuzufügenden Säure zu erfahren, giesst man eine kleine Menge der schon mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung auf ein Uhrglas ab und fügt einige Tropfen Wasser hinzu. Wird hierdurch die Lösung gleich milchig getrübt, so muss noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Die auf dem Uhrglase befindliche Lösung wird in die Schale zurückgegossen und das Uhrglas mit Alkohol ausgespült. Man versetzt dann, zur Fällung des Bleis, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, lässt diese, wenn sich Chlorblei ausgeschieden hat, einige Zeit einwirken und fügt dann etwas Alkohol (vom spec. Gewicht 0,8) hinzu. Das abfiltrirte Bleisulfat wird zuerst mit Alkohol, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, und schliesslich mit reinem Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wird, wie p. 35 angegeben, geglüht und gewogen.

Aus der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das Wismuth, durch Hinzufügen von vielem Wasser, als Wismuthoxychlorid (BiClO, basisches Chlorwismuth) ab. Nachdem man sich überzeugt hat, dass auf weiteren Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt man denselben ab und führt ihn durch Schmelzen mit Cyankalium in metallisches Wismuth über [2]). Zu diesem Zwecke

1) Ist die Menge von aufgelöstem Blei bedeutend, so wird hierbei krystallinisches Chlorblei abgeschieden.

2) In diesem Falle kann das Wismuthoxychlorid nicht direct gewogen werden, weil bei Gegenwart von Schwefel- (oder Phosphor-)

Digitized by Google

vermischt man das in einem Porzellantiegel befindliche Wismuthoxychlorid mit der fünffachen Menge Cyankalium und schmilzt über der gewöhnlichen Gaslampe. Durch fortgesetztes Schmelzen lassen sich die kleinen geschmolzenen Kügelchen von Wismuth leicht zu einem grossen Korn vereinigen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das Wismuth auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, zuerst mit verdünntem und schliesslich mit starkem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° C. wird das Wismuth gewogen.

Durch das Schmelzen des Wismuths mit Cyankalium im Porzellantiegel wird letzterer gewöhnlich mehr oder weniger angegriffen und das reducirte Wismuth durch losgelöste Stückchen des Tiegels verunreinigt. Um den hierdurch hervorgebrachten Fehler zu umgehen, wird das Wismuth in verdünnter Salpetersäure gelöst und die zurückbleibenden Tiegelstückchen zurückgewogen.

Legirung von Blei und Zink.

Man dampft die salpetersaure Auflösung der Legirung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ab, bis keine Salpetersäure mehr entweicht, übergiesst den kalten Rückstand mit Wasser und fügt ein drittel Volumen Alkohol hinzu. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird filtrirt, mit wässerigem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen (p. 35).

In dem Filtrat wird das Zink, nach dem Verjagen des Alkohols, entweder als Schwefelzink oder Zinkoxyd (p. 6) bestimmt.

Die Trennung der beiden Metalle kann auch durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden. In diesem Falle dampft man die salpetersaure Lösung ab, löst den Rückstand in vielem Wasser, setzt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und fällt das Blei durch Schwefelwasserstoffgas (p. 17).

---

säure der Niederschlag Verbindungen dieser Säuren mit Wismuth enthält.

Digitized by Google

In der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Zink als Schwefelzink oder Zinkcarbonat.

Legirung von Wismuth und Kupfer.

Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung im Wasserbade abgedampft. Zu dem Rückstande fügt man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit vielem Wasser. Hat sich das Wismuthoxychlorid abgesetzt und bleibt die Flüssigkeit auf erneuten Zusatz von Wasser klar, so filtrirt man dasselbe auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht mit Wasser, dem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt hat, aus und trocknet den Niederschlag bei 100° C. bis zum constanten Gewicht. $BiClO : Bi = 261,46 : 210$.

Aus der von Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupfer als Oxyd (nach p. 2) oder Schwefelkupfer (nach p. 34) oder auch als metallisches Kupfer ausgeschieden werden.

Zur Ausführung der letzteren Bestimmungsmethode concentrirt man das Filtrat durch Abdampfen in einer gewogenen Platinschale [1]) und legt ein Stückchen Zink oder Cadmium [2]) in die Flüssigkeit. Wenn nöthig, setzt man tropfenweise soviel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass eine schwache Wasserstoffentwickelung eintritt und bedeckt die Schale mit einem Uhrglas. Ist die Reduction beendet, was man durch Hinzufügen von Ammoniak zu einer Probe der klaren Flüssigkeit erkennt, und alles Zink in Auflösung, so giesst man die Flüssigkeit ab (wenn nöthig durch ein kleines Filter)

1) Man kann sich auch einer Porzellanschale bedienen, jedoch erfolgt in dieser die Reduction viel langsamer.

2) Cadmium ist dem Zink vorzuziehen, weil letzteres gewöhnlich, beim Auflösen in Säuren, einen Rückstand hinterlässt. Da das Cadmium von verdünnten Säuren weniger angegriffen wird, wie Zink, so kann man ein und dasselbe Stück zu mehreren Reductionen benutzen. (Classen, Journ. f. pract. Chem. 96, 257.)

Digitized by Google

und wäscht das Kupfer so lange durch Decantation mit heissem Wasser aus, bis die Flüssigkeit keine Reaction auf Chlorwasserstoffsäure mehr gibt. Schliesslich entfernt man die letzten Reste von Wasser durch Ausspülen der Schale mit starkem Alkohol und trocknet das Kupfer bei 100° C. bis zum constanten Gewicht.

Legirung von Kupfer und Zinn.

Bronze.

Man übergiesst die Legirung in einer bedeckten Porzellanschale mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 und erwärmt, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, bis keine Zersetzung der Legirung mehr sichtbar ist. Ist alles Zinn in Zinnoxyd übergeführt, so dampft man im Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure ab, befeuchtet den kalten Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt mit etwas Wasser. Nachdem sich das Zinnoxyd vollständig abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit filtrirt und der Niederschlag so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf blaues Lackmuspapier mehr zeigt. Das Zinnoxyd wird geglüht und gewogen. (Siehe p. 40.) Um dasselbe von dem stets beigemengten Kupferoxyd zu trennen, mengt man den Niederschlag mit der 4—5fachen Menge von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel und schmilzt im Porzellantiegel. (Siehe p. 40.) Das nach dem Auslaugen der Schmelze resultirende Schwefelkupfer wird durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt, auf Kupferoxyd berechnet und von dem Gewichte des Zinnoxyds in Abzug gebracht.

In dem Filtrat von Zinnoxyd wird das Kupfer, wie oben angegeben, bestimmt.

Enthält die Bronze Blei, so wird dies vor der Fällung des Kupfers, durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure, abgeschieden. (Siehe Messing, p. 35.)

Eine zweite Methode, Kupfer und Zinn von einander zu trennen, beruht auf der Fällbarkeit des Zinnoxyds durch

Digitized by Google

verdünnte Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke wird der durch Abdampfen der salpetersauren Lösung erhaltene Rückstand mit starker Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, nach einigem Stehen (etwa nach einer halben Stunde) mit Wasser übergossen und erwärmt, bis alles Zinnoxyd aufgelöst ist. Aus dieser Zinnchloridlösung fällt man das Zinn durch verdünnte Schwefelsäure. Hat sich das Zinnoxyd vollständig abgesetzt, so filtrirt man dasselbe ab und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaction auf Chlor mehr gibt.

Enthält die zu fällende Flüssigkeit mehr Chlorwasserstoffsäure, als zur Lösung des Zinnoxyds erforderlich war, so muss, zur vollständigen Abscheidung des Zinnoxyds, die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt werden. Die Filtration kann dann erst nach 12 bis 24 Stunden geschehen. Der getrocknete Niederschlag wird wiederholt, auf Zusatz eines Stückchens Ammoniumcarbonat, stark geglüht.

Aus der von Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupfer nach einer der früher angegebenen Methoden bestimmt werden.

Legirung von Nickel und Kupfer.

Nickelmünzen.

Der durch Abdampfen der salpetersauren Lösung erhaltene Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt. Dieses wird, unter Beachtung der p. 34 angegebenen Vorsichtsmaassregeln, filtrirt, geglüht und gewogen.

In dem durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff vollständig befreiten Filtrat fällt man das Nickel durch Kali- oder Natronlauge. (Siehe p. 10.)

Die Nickelmünzen enthalten ausser diesen Metallen zuweilen noch bestimmbare Mengen von Eisen und Kobalt, in welchem Falle dieselben als Oxydhydrate mit dem Nickeloxydhydrat ausgeschieden worden sind. In diesem Falle löst man das erhaltene metallische Nickel in Salpetersäure,

Digitized by Google

neutralisirt die Flüssigkeit fast mit Ammoniak und fügt Ammoniumcarbonat im Ueberschuss hinzu. Nachdem die Lösung einige Zeit erwärmt wurde, wird der Niederschlag von Eisenoxyd abfiltrirt, auf dem Filter in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniumcarbonat wiederholt. Durch Glühen im Wasserstoffstrome wird das Eisenoxyd in metallisches Eisen übergeführt. Zur Bestimmung des Kobaltes dampft man das Filtrat von Eisenoxyd zur Trockne, entfernt die Ammoniaksalze durch gelindes Erhitzen, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und fällt das Kobalt genau nach p. 10 als Kalium-Kobaltnitrit.

Die gefundenen Mengen von metallischem Eisen und Kobalt werden von dem erhaltenen Nickel in Abzug gebracht.

Legirung von Kupfer, Zink und Nickel.

Neusilber.

Der Rückstand der salpetersauren Auflösung wird in Wasser aufgenommen, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und behufs Trennung des Kupfers von den anderen Metallen, Schwefelwasserstoff eingeleitet. (Siehe p. 34.) Das abfiltrirte Schwefelkupfer muss nochmals gelöst und die Fällung wiederholt werden. (Siehe Messing, p. 35.)

Das Filtrat von Schwefelkupfer wird zur vollständigen Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt (zuletzt auf Zusatz von etwas Salpetersäure) und mit so viel Natriumcarbonat versetzt, dass die Flüssigkeit nur noch eine ganz geringe Menge freie Säure enthält. Dieser Punkt lässt sich genau treffen, wenn man tropfenweise so viel Natriumcarbonat hinzufügt, bis eben ein Niederschlag entsteht, und diesen auf Zusatz von einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringt. In diese (kalte) Lösung leitet man Schwefelwasserstoffgas ein, so lange noch Schwefelzink gefällt wird, fügt dann einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas fort, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht.

Digitized by Google

Nach 12 Stunden wird das Schwefelzink abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen (p. 6).

Hält man dieses Verfahren genau ein, so ist das erhaltene Schwefelzink vollständig frei von Schwefelnickel; event. muss der Niederschlag wieder gelöst und die Fällung wiederholt werden.

In der von Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wird das Nickel, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, wie p. 10 angegeben, gefällt und bestimmt.

Bei Gegenwart von Kobalt oder Eisen ist das Nickel noch von diesen Metallen zu trennen. (Siehe p. 46).

Eine andere Methode, Zink und Nickel von einander zu trennen, beruht auf dem Verhalten der beiden in Cyankalium gelösten Cyanüre gegen Schwefelkalium. Versetzt man nämlich die oben erhaltene (von Schwefelwasserstoff befreite) durch Abdampfen concentrirte Auflösung der beiden Metalle mit Kalihydrat im Ueberschuss und fügt soviel Cyankalium hinzu, dass sich der entstandene Niederschlag wieder auflöst, so wird auf Zusatz von Schwefelkalium nur Schwefelzink gefällt.

Die von Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit kocht man zur Zersetzung des Kaliumnickelcyanürs auf Zusatz von Königswasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Blausäure riecht. Das Nickel wird dann wie gewöhnlich mit Natronlauge gefällt.

Da das durch Fällen mit Schwefelkalium erhaltene Schwefelzink leicht Schwefelkalium zurückhält, so kann es nicht direct gewogen werden. Man löst es daher wieder in Chlorwasserstoffsäure auf und fällt die von Schwefelwasserstoff freie Flüssigkeit mit Natriumcarbonat (p. 6).

Legirung von Zinn, Kupfer, Blei und Zink.

Ist die Legirung pulverisirbar, so mengt man eine abgewogene Menge derselben (etwa 1 Grm.) in einem Porzellantiegel mit der 6—7 fachen Menge von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel und schmilzt längere Zeit im Porzellantiegel. Die wässerige Auflösung der Schmelze

Digitized by Google

enthält Zinnsulfidnatrium, der Rückstand die drei anderen Metalle als Schwefelverbindungen. Letztere werden bei Luftabschluss filtrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Aus der Lösung in Schwefelnatrium wird das Zinn, wie bei Schnellloth (p. 40) angegeben, gefällt und bestimmt.

Die Schwefelverbindungen von Kupfer, Blei und Zink löst man in Königswasser und dampft die Lösung zur Trockne. Die Trennung der Metalle kann nach den bei Messing (p. 35) angegebenen Methoden ausgeführt werden.

Lässt sich die Legirung nicht leicht zerkleinern, so muss dieselbe mit Salpetersäure oxydirt werden. In diesem Falle verfährt man genau, wie bei der Analyse von Schnellloth (p. 39) angegeben wurde. Das rückständige Zinnoxyd enthält indess immer bestimmbare Mengen von Kupfer und Blei. Man schmilzt es daher mit Soda und Schwefel und bestimmt das Zinn in dem wässerigen Auszug der Schmelze. (p. 40.)

Die rückständigen Schwefelmetalle löst man in Salpetersäure und fügt diese der Hauptlösung hinzu. Im Uebrigen befolgt man das p. 35 angegebene Verfahren.

Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Cadmium.

Wood'sches Metall.

Der durch Abdampfen der salpetersauren Auflösung erhaltene Rückstand wird mit Salpetersäure befeuchtet und das aus der wässerigen Lösung ausgeschiedene Zinnoxyd filtrirt. (Siehe Bronze p. 45.) Um dasselbe von den noch anhängenden Metalloxyden zu trennen (es hält neben Blei ziemlich bedeutende Mengen Wismuthoxyd zurück), schmilzt man den ausgewaschenen Niederschlag mit Natriumcarbonat und Schwefel und fällt aus der wässerigen Lösung der Schmelze das Zinnsulfid nach p. 40.

Die nach dem Auslaugen der geschmolzenen Masse zurückbleibenden Schwefelmetalle werden in Salpetersäure gelöst und der Hauptlösung hinzugefügt.

Digitized by Google

In der von Salpetersäure möglichst befreiten Auflösung wird vorerst das Blei als Bleisulfat und dann das Wismuth als Wismuthoxychlorid gefällt. Man verfährt hierbei genau wie p. 42 angegeben.

Das von letzterem Niederschlage erhaltene Filtrat wird durch Eindampfen concentrirt und das Cadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelcadmium gefällt. Der Niederschlag wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure zusetzt, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Aus der bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Menge Schwefelcadmium wird das metallische Cadmium berechnet. $CdS : Cd = 144 : 112$.

Statt das Cadmium als Schwefelcadmium zu fällen, kann man dasselbe auch als Cadmiumcarbonat abscheiden und dieses durch Glühen in Cadmiumoxyd überführen. Man verfährt hierbei genau, wie bei der Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd angegeben wurde (p. 6). Beim Glühen des Niederschlags ist hier besonders darauf zu achten, dass derselbe vorher ganz vollständig vom Filter entfernt wurde. Um indess beim Einäschern des Filters eine Reduction und Verflüchtigung von noch anhängendem Cadmiumcarbonat zu vermeiden, befeuchtet man dasselbe mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, trocknet und äschert es dann auf dem Tiegeldeckel ein. $CdO : Cd = 128 : 112$.

Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber.

Die Analyse wird wie die des Wood'schen Metalls ausgeführt. Aus der von Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber. Dasselbe wird möglichst rasch auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei derselben Temperatur als solches gewogen. $HgS : Hg = 232 : 200$.

Digitized by Google

Bei der Trennung des Wismuths von Quecksilber nach der oben beschriebenen Methode ist es nothwendig, dass letzteres als Oxyd in der Flüssigkeit vorhanden ist. Um sicher zu sein, dass alles Quecksilberoxydulnitrat in Oxydnitrat übergeführt ist, setzt man das Digeriren der Legirung mit überschüssiger Salpetersäure einige Zeit hindurch fort.

Legirung von Antimon und Zinn.

Man oxydirt eine abgewogene Menge der zerkleinerten Legirung in einer bedeckten Porzellanschale durch vorsichtiges Hinzufügen von starker Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) und erwärmt, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, so lange, bis der Rückstand rein weiss erscheint. Nach dem Abdampfen bringt man den Rückstand in einen Silbertiegel, spült die letzten Reste der in der Schale noch befindlichen Oxyde mit Natronlauge in den Tiegel, dampft zur Trockne ab, mengt den Rückstand mit der achtfachen Menge von festem Natronhydrat und schmilzt längere Zeit (über der einfachen Gaslampe) in der Rothglühhitze. Die erkaltete Schmelze wird, um das gebildete Natriumstannat (zinnsaure Natron) in Lösung zu bringen, mit vielem heissen Wasser übergossen, umgerührt und nach dem Erkalten ein Drittel Volumen Alkohol vom spec. Gewicht 0,833 hinzugefügt. Hat sich das hierbei ungelöst zurückbleibende Natriumantimoniat (antimonsaure Natron) abgesetzt, so filtrirt man ab und wäscht den Rückstand zuerst mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol von obiger Stärke und dann mit 3 Volumen Alkohol und 1 Volumen Wasser vollständig aus.

Das alkoholische Filtrat versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction[1]) und fällt das Zinn

1) Scheidet sich hierbei ein weisser Niederschlag von Natriumstannat aus, so ist es nicht nothwendig so viel Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, bis dieser gelöst wird, sondern man führt ihn einfach durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnsulfid über

Digitized by Google

durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Zinnsulfid, welches wie p. 41 näher angegeben, ausgewaschen und durch Glühen in Zinnoxyd übergeführt wird.

Zur Bestimmung des Antimons löst man das Natriumantimoniat auf dem Filter mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Chlorwasserstoff- und Weinsäure und fällt in der mit Wasser verdünnten Auflösung das Antimon als Schwefelantimon. (Siehe p. 38.)

Legirung von Arsen, Antimon und Zinn.

Die zerkleinerte Legirung wird zuerst genau wie vorhin angegeben behandelt. Die alkoholische, von Natriumantimoniat[1]) abfiltrirte Flüssigkeit enthält jetzt neben Natriumstannat das Arsen als Natriumarsenat (arsensaures Natron). Man versetzt wieder mit Chlorwasserstoffsäure und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Da die Arsensäure nur langsam als Arsensulfür gefällt wird,[2]) so muss man das Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf etwa 70° C. erwärmte Flüssigkeit längere Zeit fortsetzen. Ist die Fällung vollständig, so lässt man die Flüssigkeit einige Stunden an einem warmen Orte stehen und verjagt den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure. Die Schwefelmetalle werden auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.[3])

Um in diesem Gemenge von Schwefelarsen, Schwefelzinn und Schwefel das Arsen und Zinn zu bestimmen, bringt man eine gewogene Menge des Niederschlages in eine

---

1) Das antimonsaure Natron wird, zur Bestimmung des Antimons, wie oben angegeben, behandelt.

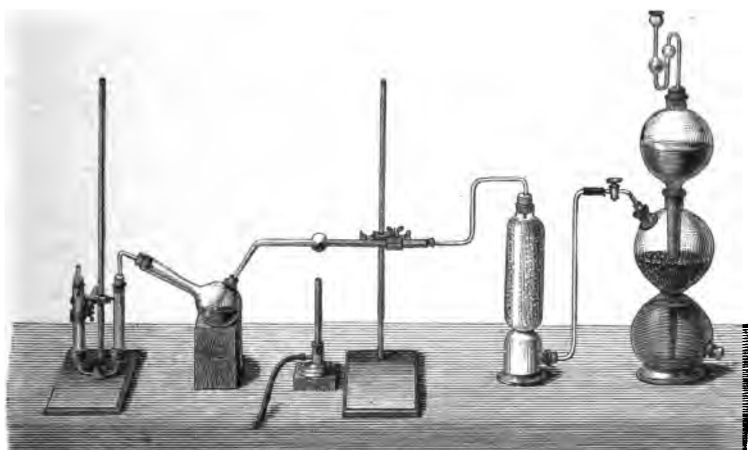
2) Siehe meine qualitative Analyse p. 28.

3) In Betreff der Filtration des Zinnsulfids ist das p. 41 Gesagte zu berücksichtigen.

Digitized by Google

Kugelröhre [1]), verbindet den einen Schenkel mit einem Schwefelwasserstoffapparat (Fig. 4), während man den anderen abwärts gebogenen Schenkel in Ammoniak taucht. Um keinen Verlust an Schwefelarsen zu erleiden, wird die Vorlage mit einem zweiten, mit Ammoniak theilweise gefüllten Absorptionsapparat verbunden.

Fig. 4.



Ist der ganze Apparat mit Schwefelwasserstoffgas angefüllt, so erhitzt man den Inhalt der Kugel zuerst gelinde und nach und nach stärker, so lange sich noch ein Anflug von Schwefelarsen bildet.

Nach dem Erkalten des Apparates schneidet man den abwärts gebogenen Schenkel der Röhre direct hinter der Kugel ab und löst das darin angesetzte Sublimat durch

1) Kann man die abgewogene Substanz nicht ohne Verlust in die Kugel füllen, so trocknet man letztere vorher bei 100° C., bestimmt ihr Gewicht, bringt dann eine beliebige Menge der Schwefelmetalle in dieselbe, trocknet bei derselben Temperatur und wägt die Kugelröhre zurück.

Digitized by Google

Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Hierauf werden Kalilauge und Inhalt der Vorlage in einer Porzellanschale im Wasserbade verdampft und der Rückstand vorsichtig mit rauchender Salpetersäure oxydirt.

Man kann auch den Inhalt der Vorlagen direct mit Chlorwasserstoffsäure übersättigen und das suspendirte Schwefelarsen auf Zusatz von gepulvertem Kaliumchlorat erwärmen, bis alles Arsen (als Arsensäure) in Auflösung ist.

In beiden Fällen filtrirt man den noch unoxydirt zurückgebliebenen Schwefel ab und fällt im Filtrate, nach vorherigem Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss, das Arsen als Ammonium-Magnesiumarsenat. Fällung und Auswaschen des Niederschlages werden genau wie bei der Phosphorsäure ausgeführt. (Siehe Natriumphosphat, directe Bestimmung der Phosphorsäure p. 12.) Der Niederschlag kann nun entweder bei 105—110° C. auf einem gewogenen Filter getrocknet und gewogen oder durch allmähliches Erhitzen in Magnesiumarsenat übergeführt werden.

Im letzteren Falle bringt man den Niederschlag möglichst vollständig in einen Porzellantiegel, äschert das Filter nach vorherigem Anfeuchten mit Ammoniumnitrat am Platindraht ein und erhitzt nun zuerst im Luftbade bei 130° C., indem man die Temperatur allmählich bis etwa 400° C. steigert. Hat man dieses einige Stunden, bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks, fortgesetzt, so wird der Inhalt des Tiegels nach und nach stärker bis zum hellen Rothglühen erhitzt.

Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag besitzt die Zusammensetzung: $MgNH_4AsO_4 + H_2O$, der geglühte Niederschlag ist: $Mg_2As_2O_7$.

Zur Ueberführung des in der Kugel nach der Zersetzung zurückgebliebenen Zinnsulfids in Zinnoxyd[1]) schüttet man dasselbe in einen Porzellantiegel, befeuchtet mit Sal-

1) Das Zinnsulfid enthält variirende Mengen von Schwefel, weshalb es nicht als solches bestimmt werden kann.

Digitized by Google

petersäure und erhitzt zuerst einige Zeit schwach und nach und nach stärker zum hellen Rothglühen (p. 41).

Hat man eine Kugelröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase angewandt, so kann die Ueberführung des Zinnsulfids in Zinnoxyd auch durch Ueberleiten von atmosphärischer Luft über das glühende Zinnsulfid geschehen.

Eine andere Methode, die drei Metalle von einander zu trennen, besteht darin, dass schwefelige Säure aus einer Auflösung der Schwefelmetalle in Schwefelkalium Antimon und Zinn als Sulfide fällt, während alles Arsen (als Kaliumarsenit) in Auflösung bleibt. Man oxydirt die Legirung vorerst wieder mit Salpetersäure, dampft zur Trockne ab und digerirt den Rückstand mit Schwefelkalium bis zur vollständigen Lösung. Diese Flüssigkeit versetzt man mit einem grossen Ueberschuss von schwefeliger Säure, digerirt längere Zeit im Wasserbade und kocht schliesslich zur Verjagung der schwefeligen Säure, wobei die Flüssigkeit auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens verdampft werden kann.

Schwefelantimon und Schwefelzinn werden abfiltrirt und, wie oben (p. 51) angegeben, getrennt.

Zur Bestimmung des Arsens im Filtrate säuert man dieses mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt durch Schwefelwasserstoffgas. Das Schwefelarsen wird filtrirt, in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und, wie oben angegeben, als Ammonium - Magnesiumarsenat gefällt.

Zinnstein.

Bestandtheile: Zinnoxyd mit geringen Mengen von Eisenoxyd.

Die Methode der Analyse ergibt sich leicht aus dem Vorhergehenden. Da das Mineral von Säuren nicht angegriffen wird, so schmilzt man eine gewogene Menge der bei 100° C. getrockneten Substanz im Porzellantiegel mit dem 8 fachen Gewicht von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel und laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser

Digitized by Google

aus. Das Zinn befindet sich als Natriumzinnsulfid in Lösung, welches, wie früher angegeben, gefällt und bestimmt wird.

Gewöhnlich bleibt nach dem Auslaugen mit Wasser ein geringer schwarzer Rückstand von Schwefeleisen zurück. Dieses wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung wird das Eisenoxyd als Hydrat auf Zusatz von Ammoniak ausgeschieden. (Siehe p. 11.)

Spatheisenstein.

Bestandtheile: Eisenoxydulcarbonat neben Manganoxydul-, Calcium- und Magnesiumcarbonat.

Bestimmung von Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium. Eine abgewogene Menge der bei 100° C. getrockneten Substanz [1]) (1,5—2 Grm.) wird in einer bedeckten Porzellanschale auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst. Bleibt hierbei Gangart ungelöst zurück, so filtrirt man die mit Wasser verdünnte Lösung ab und bestimmt das Gewicht der Gangart durch Glühen im Platintiegel.

Zur Trennung des Eisens von Mangan und den alkalischen Erden nach einer der folgenden Methoden ist es nöthig, dass das Eisen als Oxyd, das Mangan als Oxydul vorhanden ist. Zur Ueberführung des in Lösung befindlichen Eisenchlorürs in Chlorid versetzt man die

---

1) Bei der Analyse von Erzen, Hüttenproducten etc. ist es nothwendig, vorher eine gute Durchschnittsprobe herzustellen. Die Erze etc. werden in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerstossen und die Probe gleichförmig ausgebreitet. Man durchkreuzt nun die Masse mit einem Spatel oder Löffel, wodurch eine kleinere Probe erhalten wird, welche in dem Eisenmörser zu feinem Pulver zerrieben wird. Mit dieser Probe verfährt man wie vorhin und pulvert die zur Analyse zu verwendende Probe im Achatmörser, bis man mit dem Pistill keine harten Stückchen mehr wahrnehmen kann.

Digitized by Google

Auflösung mit einer genügenden Menge concentrirter Salpetersäure und erwärmt, bis eine Flüssigkeit von rein gelber Farbe entsteht. Statt mit Salpetersäure kann die Oxydation auch auf Zusatz von gepulvertem Kaliumchlorat geschehen. Zu der vollständig erkalteten, stark verdünnten Flüssigkeit [1]) setzt man zuerst einen Ueberschuss von Chlorammonium, neutralisirt dann den grössten Theil der freien Säure mit Ammoniak, zuletzt mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat. Der durch letzteres Reagens entstehende Niederschlag verschwindet beim Umrühren der Flüssigkeit zuerst rasch und nach und nach langsamer, dann fügt man tropfenweise soviel Ammoniumcarbonat hinzu, bis die klare Flüssigkeit nach einigem Stehen etwas trübe wird. Hat man zuviel Ammoniumcarbonat zugesetzt, ist also ein bleibender Niederschlag entstanden, so fügt man tropfenweise verdünnte Essigsäure hinzu und lässt diese geraume Zeit einwirken, so dass der Niederschlag durch die geringstmögliche Menge Essigsäure in Auflösung geht.

Man erhitzt jetzt zum Sieden und setzt dieses bis zum vollständigen Entweichen der Kohlensäure fort. Der ausgeschiedene Niederschlag von basischem Eisenoxydsalz setzt sich rasch ab und kann leicht durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Zuletzt fügt man dem Waschwasser einige Tropfen Ammoniak hinzu.

War die Flüssigkeit nicht genau neutralisirt, oder hat man zur Auflösung des durch Ammoniumcarbonat entstandenen Niederschlags zu viel Essigsäure angewandt, so kann leicht ein Theil Eisenoxyd in Auflösung bleiben, was sich durch eine gelbliche Färbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit zu erkennen gibt. In diesem Falle fügt man tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu [2]), rührt um und lässt den Niederschlag absitzen.

---

1) Die Trennung von Mangan gelingt nur dann vollständig, wenn im Liter höchstens 3,4 Grm. Eisenoxyd gelöst enthalten sind.

2) Ein Ueberschuss an Ammoniak ist zu vermeiden, da sich sonst bei einigem Stehen Manganoxydhydrat ausscheiden kann.

Digitized by Google

Das getrocknete Eisenoxyd, welches so vollständig ausgewaschen sein muss, dass das Filtrat durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, wird geglüht und gewogen (p. 11).

Eine andere, jedoch weniger genaue Methode, Eisen von Mangan zu trennen, beruht auf der Fällbarkeit eines gelösten Eisenoxydsalzes als basisches Eisenoxydacetat. Man neutralisirt die Eisenoxydlösung mit Natriumcarbonat, wobei man genau wie bei der Neutralisation mit Ammoniumcarbonat verfährt und fügt dann Natrium- oder Ammoniumacetat in einigem Ueberschuss hinzu. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so fällt alles Eisenoxyd als Eisenoxydacetat aus, während Mangan (und die alkalischen Erden) nicht gefällt werden. Im Uebrigen verfährt man genau wie bei der vorigen Methode.

In der von Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem dieselbe auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure [1]), durch Abdampfen concentrirt wurde, vorerst das Mangan als Schwefelmangan gefällt. Man versetzt die in einem Becherkolben (von etwa 200 CC. Inhalt) befindliche Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction und fügt Schwefelammonium in geringem Ueberschuss hinzu [2]). Man füllt nun den Kolben mit Wasser (am Besten ausgekochtem) fast voll und lässt das Schwefelmangan 12 Stunden absitzen. Dasselbe wird filtrirt, mit Chlorammonium und Schwefelammonium haltendem Wasser ausgewaschen und, wie p. 9 angegeben, geglüht und gewogen.

---

1) Das Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure geschieht nur, um eine Ausscheidung von Manganoxydhydrat zu verhindern.

2) Zur Fällung verwendet man gelbliches Schwefelammonium, welches keinen freien Schwefel gelöst enthält oder durch längere Einwirkung der Luft zersetzt wurde. Enthält die zu fällende Manganlösung verhältnissmässig viel Ammoniak, so kann, bei Anwendung von Mehrfach-Schwefelammonium, die Ausfällung des Mangans gänzlich verhindert werden. (Classen, Zeitschrift für analytische Chemie 8. 370.)

Digitized by Google

Das Filtrat von Schwefelmangan wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint, und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak fällt man den Kalk als Calciumoxalat (p. 1) und in dem Filtrate die Magnesia als Magnesium-Ammoniumphosphat (p. 3).

Sind in dem Spatheisenstein ziemlich bedeutende Mengen von Kalk vorhanden, so ist es nicht zweckmässig, zuerst das Mangan durch Schwefelammonium zu fällen, indem die alkalische Flüssigkeit leicht Kohlensäure anzieht und dem Mangansulfür Calciumcarbonat beigemengt wird. In diesem Falle wird der Kalk vor der Fällung des Mangans als Calciumoxalat abgeschieden. Man versetzt die von Eisenoxyd abfiltrirte und durch Eindampfen concentrirte Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, säuert mit Essigsäure schwach an und fügt Ammoniumoxalat hinzu. In der von Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit wird dann zuerst das Mangan als Sulfür und schliesslich die Magnesia, nachdem das Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt wurde, wie oben angegeben, gefällt.

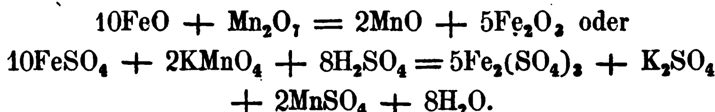
Die Bestimmung der Kohlensäure wird nach p. 20, die des Wassers nach p. 22 ausgeführt. Zu beiden Proben verwendet man die bei 100° C. getrocknete Substanz.

Anstatt das Eisen aus dem erhaltenen Eisenoxyd zu berechnen[1]), zieht man gewöhnlich, besonders wenn es sich um alleinige Ermittelung des Eisengehaltes handelt, die maassanalytische Bestimmungsmethode vor, welche sowohl durch rasche als sichere Ausführung ausgezeichnet ist. Diese Methode basirt auf folgender Grundlage. Bringt man zu der sauren Auflösung eines Eisenoxydulsalzes eine Lösung

1) Die directe Gewichtsbestimmung des oben erhaltenen Eisenoxyds liefert nur dann ein richtiges Resultat, wenn nicht gleichzeitig Thonerde und Phosphorsäure anwesend sind, welche sonst ebenfalls in den Niederschlag übergehen.

Digitized by Google

von Kaliumpermanganat (übermangansaurem Kali), so wird alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt, und es verschwindet die Farbe des Kaliumpermanganats so lange, als noch Eisenoxydul in der Flüssigkeit vorhanden ist.



$$10FeO + Mn_2O_7 = 2MnO + 5Fe_2O_3 \text{ oder}$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Sobald die Oxydation vollendet ist, bringt der erste überschüssige Tropfen von Kaliumpermanganat eine deutlich bemerkbare, rosenrothe Färbung hervor.

Die Bestimmung des Eisens nach dieser Methode wird demnach auf die Art ausgeführt, dass man zu der Flüssigkeit, welche das Eisen als Oxydul enthält, so lange Kaliumpermanganatlösung (Chamäleon) von bekanntem Gehalt aus einer Bürette hinzufliessen lässt, bis eine bleibende schwach rothe Färbung der Lösung entsteht.

Da also hierbei die Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird, so muss die Eisenlösung immer eine gewisse Menge freie Säure enthalten, um das Manganoxydul in Lösung zu halten. Als Chamäleonlösung benutzt man eine Flüssigkeit, welche man annähernd durch Auflösen von 5,65 Grm. krystallisirtem Kaliumpermanganat [1]) in 1 Liter Wasser erhält. 1 CC. dieser Lösung entspricht ungefähr 0,01 Grm. met. Eisen. Da die Flüssigkeit nicht absolut haltbar ist, so gibt man ihr keine bestimmte Stärke, sondern stellt ihren Gehalt (Titer) vor der Anwendung fest.

Titerstellung des Chamäleons. Man wiegt ungefähr 0,2 Grm. dünnen, blanken Klavierdraht ab und löst diesen in einem ungefähr 200—300 CC. fassenden Kölbchen in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf. Um eine Oxydation des gebildeten Eisenoxydulsalzes während der

---

1) Das anzuwendende Kaliumpermanganat darf kein Chlorkalium enthalten.

Digitized by Google

Auflösung zu verhüten, befestigt man auf den Hals des Kölbchens ein Kautschukventil (Fig. 5), welches den Dämpfen den Austritt gestattet, aber keine Luft eintreten lässt. Oder man leitet während des Lösens einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, welche eine Oxydation des Eisenoxydulsalzes verhindert. Ist die Lösung vollendet, so verdünnt man dieselbe mit Wasser, (am Besten ausgekochtem Wasser) und fügt noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu. Sodann lässt man die Chamäleonlösung langsam aus der Bürette zufliessen, bis die Farbe derselben nicht mehr so rasch verschwindet und setzt zuletzt tropfenweise hinzu, bis der nächste Tropfen die Flüssigkeit leicht rosenroth färbt. Um dies noch besser wahrnehmen zu können, benutzt man ein Stück weisses Papier als Unterlage für den Kolben.

Fig. 5.



Man liest sodann die Anzahl der verbrauchten CC. Chamäleonlösung an der Bürette ab.

Bezeichnet a die abgewogene Menge Eisendraht, t die verbrauchten CC. Chamäleon, so entspricht 1 CC. der Letzteren $\frac{a}{t}$ Grm. Eisen.

Da Klavierdraht nicht ganz chemisch rein ist und durchschnittlich 0,4 Proc. Kohlenstoff enthält, so muss man die abgewogene Menge desselben mit 0,996 multipliciren, um die wirklich vorhandene Menge Eisen zu erhalten. 0,2 Grm. Klavierdraht enthalten demnach 0,1992 Grm. reines Eisen.

Anstatt metallisches Eisen zur Titerstellung des Chamäleons zu benutzen, kann man auch das Eisenoxydul-Ammoniumsulfat (schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$) anwenden. Da dieses Salz genau

Digitized by Google

$\frac{1}{7}$ seines Gewichts Eisen enthält, so entspricht in diesem Falle 1 CC. Chamäleon = $\frac{a}{7t.}$ Grm. Eisen.

Bei der Bestimmung des Eisengehaltes im Spatheisenstein verfährt man nun wie bei der Titerstellung. Bedingung ist, dass alles Eisen als Eisenoxydul vorhanden ist. Ferner darf die zu titrirende Flüssigkeit weder freie Chlorwasserstoff- noch Salpetersäure enthalten [1]).

Man löst nun 0,2—0,4 Grm. (je nach dem Eisengehalt des Minerals) in Chlorwasserstoffsäure und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, erwärmt und verdünnt mit wenig Wasser. Zur besseren Erkennung der Endreaction sind grössere Mengen ungelöst zurückbleibender Kieselsäure vorher zu filtriren. Da während des Auflösens und Abdampfens der Flüssigkeit ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd übergegangen ist (der Spatheisenstein auch Eisenoxydverbindungen enthalten kann), so muss Letzteres wieder in Oxydul übergeführt werden. Zu diesem Zwecke bringt man in die warme Lösung kleine Stückchen Zink, welche sich unter Wasserstoffentwickelung auflösen. In dem Maasse als das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird, verschwindet auch allmählich die gelbe Farbe der Lösung und wird schliesslich farblos. Die Reduction kann durch fortdauerndes, schwaches Erwärmen der Flüssigkeit befördert werden. Wird die Gasentwickelung schwächer, so fügt man noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu.

Sobald die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und alles Zink in Auflösung sich befindet, lässt man direct, ohne erkalten zu lassen, Chamäleon bis zur bekannten Reaction hinzufliessen.

---

1) Chlorwasserstoffsäure wirkt auf Kaliumpermanganat direct zersetzend ein: $KMnO_4 + 8\,HCl = KCl + MnCl_2 + 5\,Cl + 4\,H_2O$. Dass oxydirende Körper oder Chamäleon zersetzende organische Substanzen nicht zugegen sein dürfen, ist selbstredend.

Digitized by Google

Bringt man mit dem Zink gleichzeitig ein Stück Platinblech oder Draht in die Flüssigkeit, so geht die Reduction rascher als mit reinem Zink vor sich.

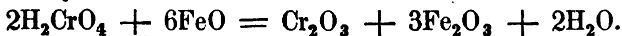
Das Chamäleon kann auch zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Oxyd angewendet werden. Löst man nämlich eine abgewogene Menge der Substanz bei Luftabschluss (in dem oben erwähnten Kolben mit Kautschukventil oder durch Ueberleiten von Kohlensäure), so kann diese Flüssigkeit direct zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes benutzt werden.

Eine zweite Menge des gelösten Minerals wird mit Zink reducirt und dann der Gesammteisengehalt mit Chamäleon bestimmt. Aus den zu beiden Versuchen verbrauchten Mengen Chamäleon lässt sich dann der Gehalt an Eisenoxydul und Oxyd leicht berechnen.

Ist zur Zersetzung der Substanz Chlorwasserstoffsäure erforderlich, so muss die grösste Menge derselben, unter fortwährendem Ueberleiten von Kohlensäure, verdampft werden. Die Titrirung mit Chamäleon kann dann nur in der kalten, stark mit Wasser verdünnten Flüssigkeit geschehen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Eisenoxyduls, welche auch die Anwendung chlorwasserstoffsaurer Lösungen gestattet, beruht auf der Oxydation des Eisenoxyduls durch Chromsäure.

Chromate zersetzen sich mit Eisenoxydulsalzen derart, dass sich Eisenoxydsalz bildet und die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird.



$$2H_2CrO_4 + 6FeO = Cr_2O_3 + 3Fe_2O_3 + 2H_2O.$$

Als Normallösung bedient man sich einer Flüssigkeit, die 4,919 Grm. trocknes Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser gelöst enthält.

Man wägt zur Titerstellung eine beliebige Menge Eisen oder Eisenoxydul-Ammoniumsulfat ab, löst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fügt von der Kaliumbichromatlösung so lange hinzu, bis alles Eisenoxydul in Oxyd

Digitized by Google

umgewandelt ist. Als Indicator bedient man sich des Kaliumeisencyanids. Man bringt also, um die Endreaction zu ermitteln, ein Tröpfchen der Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte und fügt einen Tropfen Kaliumeisencyanidlösung hinzu. So lange ein blauer Niederschlag oder eine bläuliche Färbung entsteht, ist noch Eisenoxydulsalz vorhanden. Man lässt also so lange von der Chromatlösung hinzufliessen, bis diese Färbung nicht mehr auftritt.

Rotheisenstein.

Das reine Mineral besteht aus *Eisenoxyd*, *Wasser* und in Säuren unlöslicher *Gangart*, gewöhnlich aber sind in demselben ausserdem bestimmbare Mengen von *Manganoxyd*, *Thonerde*, *Kalk*, *Magnesia*, *Phosphorsäure* und *Schwefelsäure* enthalten[1]).

Enthält der Rotheisenstein nur die erst genannten Bestandtheile, so löst man zur Bestimmung des Eisenoxyds 0,2—0,3 Grm. der fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Substanz in rauchender Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisenoxyd nach vorheriger Reduction zu Oxydul in der schwefelsauren Lösung, genau wie bei Spatheisenstein angegeben.

Eine andere maassanalytische Bestimmungsmethode des Eisens, welche nur unter der Voraussetzung angewendet werden kann, dass das Eisen als Oxyd in Lösung vorhanden ist, gründet sich auf die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt.

Eisenchlorid setzt sich mit Zinnchlorür zu Eisenchlorür und Zinnchlorid um.



$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2.$$

---

1) Ist, was selten der Fall, Kupfer in bestimmbarer Menge vorhanden, so wird dies aus der chlorwasserstoffsauren Lösung als Schwefelkupfer gefällt (p. 34). Da dasselbe bei der ersten Fällung eisenhaltig ist, so muss es nochmals gelöst und die Fällung wiederholt werden.

Digitized by Google

Die Menge des überschüssig zugefügten Zinnchlorürs wird durch eine Auflösung von Jod in Jodkalium bestimmt:



$$2SnCl_2 + 2J = SnCl_4 + SnJ_2.$$

Versetzt man die Flüssigkeit vorher mit etwas Stärkekleister, so wird das Ende der Reaction, wenn alles Zinnchlorür in Chlorid und Jodid übergeführt ist, durch das Auftreten von Jodstärke, welche die Flüssigkeit deutlich blau färbt, bestimmt.

Zur Ausführung dieser Methode bedarf man:

1) einer Eisenchloridlösung von bestimmter Stärke. Man bereitet dieselbe, indem man 10,04 Grm. dünnen Klavierdraht (= 10 Grm. Eisen; siehe Titerstellung des Chamäleons p. 60) in Chlorwasserstoffsäure löst und nach und nach, zur Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd, gepulvertes Kaliumchlorat hinzufügt. Schliesslich kocht man die Flüssigkeit so lange, bis alles Chlor ausgetrieben ist, und verdünnt nach dem Erkalten zu 1 Liter;

2) einer Zinnchlorürlösung, welche man durch Auflösen von circa 15 Grm. Zinn in Chlorwasserstoffsäure erhält;

3) einer Auflösung von Jod in Jodkalium. Diese stellt man durch Lösen von ungefähr 5 Grm. Jod in Jodkalium und Verdünnen auf ein Liter dar.

Man stellt nun zuerst das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Jodlösung fest, indem man etwa 2 CC. Zinnchlorür abmisst, einige Tropfen dünnen Stärkekleister zufügt und so lange von der Jodlösung aus der Bürette tropfenweise zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit blau wird. Die Anzahl der verbrauchten CC. wird notirt.

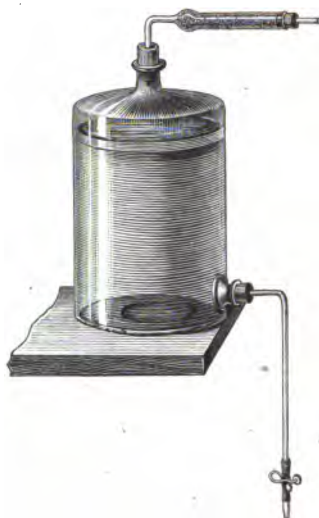
Um nun das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Eisenchloridlösung festzustellen, misst man etwa 10 CC. der letzteren in ein Kölbchen ab, versetzt noch mit etwas Chlorwasserstoffsäure und lässt zu der kochenden Lösung aus der Bürette die Zinnchlorürlösung hinzu, bis die gelbe Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit versetzt man dieselbe mit etwas

Digitized by Google

Stärkekleister und bestimmt den Ueberschuss des Zinnchlorürs durch Jodlösung.

Da man das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Jodlösung vorher festgestellt hat, so kann man also die zur Reduction der Eisenoxydlösung wirklich verbrauchten CC. Zinnchlorürlösung leicht berechnen, indem man von dem angewandten Zinnchlorür das aus der hinzugefügten Jodlösung berechnete in Abzug bringt. Da das Zinnchlorür sich beim Aufbewahren langsam oxydirt, so muss vor dem jedesmaligen Gebrauch der Titer desselben bestimmt werden. Um die Oxydation desselben zu verhüten, hat Mohr vorgeschlagen, die Lösung unter einer Schicht Petroleum (etwa 10 Mm. hoch) aufzubewahren. Die zweckmässigste Einrichtung der hierzu dienenden Standflasche ergibt sich aus Figur 6.

Fig. 6.



Die Bestimmung des Eisenoxyds im Rotheisenstein geschieht nun genau wie die Titerstellung.

Die dem Rotheisenstein beigemengte, in Chlorwasser-

Digitized by Google

stoffsäure unlösliche Gangart wird durch Glühen im Platintiegel bestimmt.

Verliert die bei 100° C. getrocknete Probe beim stärkeren Erhitzen noch Wasser, so kann man dieses durch schwaches Glühen ermitteln.

Enthält das Mineral die oben genannten Beimengungen, so verfährt man zur Bestimmung von Kieselsäure, Mangan, Kalk und Magnesia wie bei Spatheisenstein angegeben (p. 56).

Das von Mangan getrennte Eisenoxyd enthält noch einen Rest von Kieselsäure, sowie sämmtliche Thonerde und Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und Thonerde in dem geglühten und gewogenen Niederschlage schmilzt man denselben im Platintiegel mit dem 5—6 fachen Gewicht von Kaliumhydrosulfat (saurem schwefelsaurem Kali), indem man die Hitze allmählich bis zur starken Rothgluth steigert, und laugt die kalte Schmelze mit Wasser aus. Die hierbei zurückbleibende Kieselsäure wird abfiltrirt und nach dem Glühen gewogen.

Der Gehalt der Thonerde ergibt sich nun, wenn man von dem gewogenen Eisenoxyd-Niederschlage den Rest von Kieselsäure, die Phosphorsäure und das direct (maassanalytisch) gefundene Eisenoxyd abzieht.

Die Bestimmung der Phosphorsäure führt man zweckmässig in einer besonderen Menge (5—10 Grm.) getrockneter Substanz aus. Die feingepulverte Substanz wird mit Salpetersäure [1]) bis zur vollständigen Zersetzung digerirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt man die Kieselsäure ab und fällt die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat. (Siehe p. 12.)

Kann das Mineral durch Salpetersäure nicht vollständig zersetzt werden, so mengt man dasselbe mit dem sechs-

1) Die Flüssigkeit, in welcher die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat gefällt wird, darf keine Chlorwasserstoffsäure enthalten.

Digitized by Google

fachen Gewicht einer Mischung von 6 Thln. Soda und 1½ Thl. Kieselsäure und schmilzt ungefähr eine halbe Stunde bei nicht zu hoher Temperatur im Platintiegel. In der wässerigen Auflösung der Schmelze ist dann alle Phosphorsäure enthalten. Bei starkem Mangangehalt kann auch Kaliummanganat in Auflösung gehen, welches die Flüssigkeit intensiv grün färbt. Man erwärmt dann auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol, filtrirt die farblose Flüssigkeit ab, und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser, auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat, aus.

Zu dem alkalischen Filtrat fügt man allmählich Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction hinzu, erwärmt, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, und verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure die Flüssigkeit zur Trockne. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Phosphorsäure in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniummolybdat gefällt (p. 12).

Zur Bestimmung der Schwefelsäure schmilzt man eine abgewogene Probe des Minerals mit dem gleichen Gewicht von Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus und fällt das Filtrat, nach Abscheidung der Kieselsäure (siehe oben), mit Chlorbaryum.

Den Gehalt an Schwefelsäure in der chlorwasserstoffsauren oder salpetersauren Lösung des Erzes zu bestimmen, liefert wenig genaue Resultate, indem einerseits das Baryumsulfat stets eisenhaltig und andererseits der Niederschlag in Eisenchlorid mehr oder weniger löslich ist.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Rotheisensteine, welche Erdcarbonate enthalten, ist zu beachten, dass hier das Wasser nicht aus dem Glühverluste, sondern nur direct bestimmt werden kann (p. 23.)

Brauneisenstein.

Bestandtheile: Eisenoxydhydrat neben Manganoxyd, Thonerde, (Kalk, Magnesia), Phosphorsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure und in Säuren unlöslicher Gangart.

Digitized by Google

Zur Bestimmung von Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure und Gangart löst man das feingepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral in rauchender Chlorwasserstoffsäure und dampft, zur Abscheidung der Kieselsäure, die Lösung zur Trockne ab. Der Rückstand wird mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, schwach erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und Kieselsäure nebst Gangart abfiltrirt.

Die in Auflösung befindlichen Oxyde werden, wie bei Spatheisenstein angegeben, bestimmt.

Will man die Menge von Kieselsäure neben Gangart besonders ermitteln, so kocht man den oben erhaltenen Rückstand einige Zeit in einer Platinschale mit Natriumcarbonat, filtrirt die ungelöst zurückbleibende Gangart auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht zuerst mit heissem, dann mit schwach chlorwasserstoffsaurem und schliesslich wieder mit reinem Wasser aus. Der Rückstand wird bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Bestimmung der in Natriumcarbonat gelösten Kieselsäure geschieht durch Eindampfen der vorher mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten filtrirten Flüssigkeit bis zur Trockne. Man befeuchtet den vollständig trockenen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt die zurückbleibende Kieselsäure ab. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wird dieselbe im Platintiegel stark geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Eisens verfährt man nach p. 59 oder p. 64.

Phosphorsäure und Schwefelsäure werden, wie bei Rotheisenstein angegeben, bestimmt.

Das Wasser wird entweder durch Glühen oder, bei Anwesenheit von Erdcarbonaten, nach p. 23 ermittelt.

Thoneisenstein.

Eisenoxyd, Thonerde und Wasser.

Ist das Mineral durch Chlorwasserstoffsäure vollständig

Digitized by Google

zersetzbar, d. h. ist der thonige Rückstand nach dem Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure frei von Eisenoxyd, so kann das Eisen in dieser Lösung am besten maassanalytisch nach p. 64 bestimmt werden.

Der unlösliche Rückstand wird dann abfiltrirt und nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

Lässt sich das Eisen durch Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig ausziehen, so muss das Mineral aufgeschlossen werden. Man schmilzt die feingepulverte Substanz mit dem 4—5fachen Gewichte Natriumcarbonat (oder einem Gemisch von 5 Thln. Natrium- und 7 Thln. Kaliumcarbonat; siehe Schwerspath p. 27), bis die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisen maassanalytisch.

Enthält der Thoneisenstein Kalk und Magnesia, so werden dieselben, wie bei Spatheisenstein angegeben, bestimmt (p. 56).

Der Wassergehalt ergiebt sich aus dem Glühverlust der lufttrockenen Probe.

Magneteisenstein.

Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Die Analyse kann auf verschiedene Art ausgeführt werden.

Erste Methode. Man löst eine abgewogene Menge der höchst feingepulverten Substanz im Kohlensäurestrom in Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisenoxyd mit Zinnchlorür.

Eine zweite Portion der Substanz wird in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und die Gesammtmenge von Eisen durch Fällen mit Ammoniak als Oxyd bestimmt (p. 11).

Zweites Verfahren. In der im Kohlensäurestrom gelösten Probe bestimmt man das Eisenoxydul mit Chamäleon und dann in derselben Flüssigkeit die Gesammtmenge von Eisenoxyd mit Zinnchlorür. Man kann auch nach der

Digitized by Google

Bestimmung des Eisenoxyduls mit Chamäleon die Flüssigkeit mit Zink reduciren und dann die Gesammtmenge des Eisens wieder mit Chamäleon bestimmen. Aus dem Mehrverbrauch an Chamäleon nach der Reduction berechnet man den Gehalt an Eisenoxyd.

Oder man bestimmt in der einen abgewogenen Menge das Eisenoxydul mit Chamäleon und in einer zweiten Probe das Eisenoxyd mit Zinnchlorür.

In Betreff der Bestimmung der im Magneteisenstein enthaltenen Beimengungen verweise ich auf die Analyse von Spath- und Rotheisenstein.

Raseneisenstein.

Gemenge von Eisenoxydhydrat mit Eisenoxyd- und Oxydulsilicaten, Manganoxyd, Thonerde, (Kupferoxyd), Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, organischen Substanzen und Sand.

Zur Bestimmung der Oxyde verfährt man, wie bei Spath- resp. Rotheisenstein angegeben. Sind Arsensäure und Kupferoxyd vorhanden, so muss der Gang der Analyse etwas modificirt werden. Man leitet dann in die von Kieselsäure und Gangart (welche nach p. 69 getrennt werden) abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Lösung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz Schwefelwasserstoffgas unter Erwärmen ein, lässt die stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit längere Zeit an einem warmen Orte stehen und filtrirt das Gemenge von Schwefelkupfer und Schwefelarsen ab.

Da beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Eisenoxydlösung stets Schwefel ausgeschieden wird, welcher Filtriren und Auswaschen des Niederschlages erschwert, so ist es zweckmässiger, das Eisenoxyd durch Erwärmen mit schwefeliger Säure oder Natriumhydrosulfit zu Eisenoxydul zu reduciren. Der Ueberschuss von schwefeliger Säure wird durch Kochen entfernt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Das Filtrat wird zur vollständigen Verjagung des

Digitized by Google

Schwefelwasserstoffs erhitzt, mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydirt und nun zur Bestimmung der übrigen Oxyde benutzt.

Zur Trennung des Schwefelarsens von Schwefelkupfer digerirt man im Wasserbade mit einer Auflösung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium und filtrirt das zurückbleibende Schwefelkupfer ab (p. 34).

In dem Filtrat wird das Arsen auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure als Schwefelarsen gefällt, welches abfiltrirt, ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat gelöst wird (p. 54). Aus dieser Lösung wird die Arsensäure, nach Neutralisation mit Ammoniak, als Magnesium-Ammoniumarsenat gefällt (p. 54).

Das resultirende Schwefelkupfer muss, da es stets eisenhaltig ist, in concentrirter Salpetersäure gelöst und nach dem Abdampfen der letzteren nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Die Bestimmung des Eisens im Raseneisenerz geschieht am Besten in einer besonderen Portion maassanalytisch. Wendet man hierzu Zinnchlorür an, so muss das vorhandene Oxydul, durch Erwärmen mit Kaliumchlorat, zuerst in Oxyd übergeführt werden.

Ueber die Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd siehe Spatheisenstein p. 56 und Magneteisenstein p. 70.

Phosphorsäure und Schwefelsäure werden nach p. 67 und 68 bestimmt.

Der Wassergehalt kann, der organischen Substanzen wegen, weder durch Glühen noch genau durch Absorption bestimmt werden, indem durch Erhitzen mit Bleioxyd der Wasserstoff der organischen Verbindungen zu Wasser oxydirt wird.

Die Menge von Wasser plus organischer Substanz ergibt sich, wenn man eine, über Schwefelsäure getrocknete, Probe zuerst schwach und allmählich stark in einem schiefliegenden, offenen Platintiegel glüht.

Digitized by Google

Chromeisenstein.

Bestandtheile: Chromoxyd, Eisenoxydul (Eisenoxyd), Thonerde und Magnesia, bisweilen mit Manganoxydul, Kalk und Kieselsäure als Verunreinigungen.

Die Analyse dieses Minerals bot bislang grosse Schwierigkeiten, indem der Chromeisenstein weder durch Säuren (mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure; siehe unten), noch durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien angegriffen wird. Die bisher befolgte Methode der Aufschliessung mit Kaliumhydrosulfat und Schmelzen des Rückstandes mit Soda und Salpeter ist sehr zeitraubend und, wenn das Mineral nicht höchst fein gepulvert oder geschlämmt ist, auch unvollständig.

Die Zersetzung gelingt indess sehr leicht, wenn man nach dem Verfahren von Gibbs hierzu das Fluorwasserstoff-Fluorkalium benutzt. Am besten dampft man das fein gepulverte Mineral mit einer concentrirten Auflösung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium ab und erhitzt den Platintiegel etwa eine halbe Stunde bis zur schwachen Rothgluth. Nach der Zersetzung erwärmt man die im Platintiegel befindliche Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure, bis keine Fluorwasserstoffsäure mehr entweicht. Sollte hierbei noch ein grünlich gefärbter Rückstand bleiben, so wird dieser filtrirt und das Glühen mit Fluorkalium wiederholt. In der Regel ist indess das Mineral nach einmaligem Schmelzen vollständig zersetzt.

Zur Trennung des Chromoxyds von den anderen vorhandenen Oxyden verdünnt man die Auflösung stark mit Wasser, versetzt mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss und fügt, zur Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure, eine genügende Menge von Bromwasser, unter Umrühren der Flüssigkeit, hinzu.[1]) Die Flüssigkeit wird

1) Durch das Bromwasser werden gleichzeitig Eisenoxydul und Manganoxydul in Oxyde umgewandelt.

Digitized by Google

jetzt auf 80—90° erhitzt und schliesslich die zurückbleibenden Oxyde von dem gelösten Natriumchromat durch Filtration getrennt.

Die Bestimmung des Chroms kann nun als Baryumchromat oder als Chromoxyd geschehen.

Zur Ausführung der ersteren Methode säuert man die alkalische Chromatlösung mit Essigsäure schwach an, erhitzt zum Sieden, fügt Baryumacetat und nach dem Erkalten etwas Alkohol hinzu. Hat sich das Baryumchromat vollständig abgesetzt, so wird dasselbe abfiltrirt, mit Wasser, welchem man $^1/_{12}$ Volumen Alkohol zugesetzt hat, ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht.

Um eine Reduction des noch am Filter anhaftenden Niederschlages zu vermeiden, befeuchtet man das Filter mit einigen Tropfen Ammoniumnitrat, trocknet und äschert am Platindraht ein. $2BaCrO_4 : Cr_2O_3 = 506,96 : 152,96$.

Zur Bestimmung des Chroms als Chromoxyd erhitzt man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung auf Zusatz von schwefeliger Säure oder Alkohol[1]) und fällt das Chromoxyd in einer Platin- oder Porzellanschale mit Ammoniak (p. 17). Bei Anwendung von Alkohol muss derselbe vor der Fällung durch Erhitzen entfernt werden.

Die durch Natriumcarbonat gefällten, nach dem Behandeln mit Bromwasser, zurückgebliebenen Oxyde (Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Kalk, Magnesia) werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und (nach p. 56) getrennt.

In dem durch Kochen mit Ammoniumcarbonat oder Natriumacetat gefällten Eisenoxyd-Niederschlage ist alle Thonerde enthalten. Die Menge der letzteren kann entweder aus der Differenz oder auch direct gefunden werden.

Zur Bestimmung der Thonerde aus der Differenz wird der noch feuchte Niederschlag von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 CC.) gebracht. In der einen Hälfte

1) Siehe meine qualitative Analyse p. 40.

Digitized by Google

ermittelt man nun die Gesammtmenge von Eisenoxyd und Thonerde durch Fällen mit Ammoniak (p. 11 u. p. 23), während man in einem anderen abgemessenen Theil der Flüssigkeit das Eisen maassanalytisch bestimmt.

Die directe Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd gründet sich darauf, dass erstere bei Gegenwart von Weinsäure durch Ammoniak und Schwefelammonium nicht gefällt wird. Man versetzt die chlorwasserstoffsaure Lösung mit einem Ueberschuss von Weinsäure, fügt Ammoniak und Schwefelammonium hinzu und filtrirt das Schwefeleisen bei Luftabschluss ab, welches mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen wird.

Das Filtrat wird auf Zusatz von Natriumcarbonat in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand so lange geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist. Die Thonerde wird dann in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Rückstandes mit Ammoniak gefällt.

Diese Methode hat vor der vorhergehenden nicht die geringsten Vorzüge, sie ist viel umständlicher und weniger genau.

Zur directen Bestimmung des im Chromeisenstein enthaltenen Eisenoxyduls bringt man etwa 0,5 Grm. des feingepulverten Minerals in ein unten zugeschmolzenes und oben ausgezogenes Glasrohr und übergiesst mit circa 10 CC. Schwefelsäure von 1,34 spec. Gewicht. Das Glasrohr wird nun auch oben zugeschmolzen und in einem Paraffinbad bei 250° bis 300° 10 Stunden lang erhitzt. Ist das Mineral zersetzt, so bricht man die Spitze des Glasrohrs ab, giesst den Inhalt in Wasser, spült das Rohr mit Wasser aus und bestimmt das Eisenoxydul mit Chamäleon (p. 59).

Enthält der Chromeisenstein Kieselsäure, so kann diese natürlich nicht in der mit Fluorkalium aufgeschlossenen Masse bestimmt werden. Hierzu muss eine besondere Probe (oder bei directer Bestimmung des Eisenoxyduls, dieselbe Menge) nach der oben angegebenen Art mit Schwefelsäure

Digitized by Google

aufgeschlossen werden. Die Kieselsäure bleibt dann nach dem Verdünnen mit Wasser vollständig zurück.

Braunstein.

Der natürlich vorkommende Braunstein bildet gewöhnlich ein Gemenge von *Mangansuperoxyd* mit *Manganoxydhydrat*, *Eisenoxyd* oder *Oxydul*, *Quarz*, *Thon*, *Kalkspath* etc.

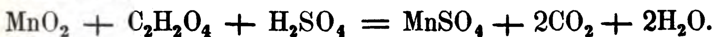
Der Handelswerth desselben richtet sich nur nach seinem Gehalt an Mangansuperoxyd.

Zur Bestimmung des *Wassers* trocknet man eine abgewogene Menge von Braunstein bei 120° C. bis zum constanten Gewicht. Dieses Austrocknen kann bedeutend beschleunigt werden, wenn die Probe in einer dicken metallenen Schale erhitzt und mit einem Thermometer umgerührt wird, bis letzteres die Temperatur von 110° C. erreicht hat. (*Mohr.*) Da der getrocknete Braunstein ziemlich rasch wieder Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so bringt man die noch heisse Probe in kleine gut verschliessbare Glasröhrchen und lässt erkalten. Zur Analyse wird nur das getrocknete Mineral verwandt.

Was nun die Bestimmung des *Superoxydgehaltes* anbelangt, so sind hierzu die verschiedensten Methoden in Vorschlag gebracht worden, von welchen ich nur die gebräuchlichsten hier anführe.

Methode von Fresenius und Will.

Mangansuperoxyd zersetzt sich mit Oxalsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssiger Schwefelsäure in der Art, dass sich Manganoxydulsulfat, Kohlensäure und Wasser bildet:



$$MnO_2 + C_2H_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, entspricht 1 Molekül Mangansuperoxyd 2 Molekülen Kohlensäure oder 87 Gewichtstheile Superoxyd 88 Kohlensäure. Um in einer bestimmten Gewichtsmenge den Gehalt an Mangansuperoxyd zu ermitteln, hat man daher nur nöthig, die gefundene

Digitized by Google

Menge von Kohlensäure mit $^{87}/_{88}$ oder 0,98863 zu multipliciren.

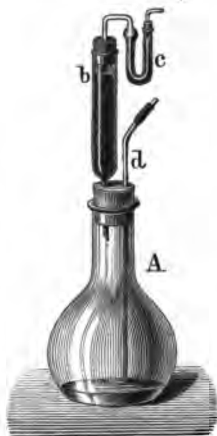
Wiegt man ein Multiplum von 0,98863 an Braunstein, z. B. 3. 0,98863 = 2,9659 Grm. ab, so braucht man nur die gefundenen Centigramme Kohlensäure durch 3 zu dividiren, um direct den Prozentgehalt eines Braunsteins an reinem Superoxyd zu erfahren.

Je nach der Güte des zu untersuchenden Braunsteins verwendet man 2,9659 bis 4,9431 Grm. zu jeder Bestimmung. Das Abwiegen geschieht am Besten in einem vorher tarirten Porzellan- oder Platinschiffchen, und muss diese Operation möglichst rasch ausgeführt werden.[1])

Zur Zersetzung des Braunsteins benutzt man den Fig. 7 abgebildeten Apparat.

A ist ein Kölbchen von circa 150 CC. Inhalt, *b* eine mit Bimssteinstücken, *c* eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Die Glasröhre *d* geht fast bis auf den Boden des Kolbens und ist oben mit einem Glasstäbchen verschlossen.

Fig. 7.



Nachdem man den Braunstein in den Kolben *A* gebracht, gibt man ungefähr 50 CC. Wasser und, nach dem Aufsetzen der Röhre *b*, 4—5 CC. concentrirte Schwefelsäure zu. Enthält der Braunstein Erdcarbonate, so werden diese durch Schwefelsäure zersetzt. In diesem Falle entfernt man die Kohlensäure durch Saugen an der Röhre *d*, verschliesst wieder mit dem Glasstäbchen und bringt den Apparat auf die Wage. (Mohr.)

1) Hierbei ist ein kleiner Fehler nicht zu vermeiden, indem die Probe stets etwas Wasser anzieht. Soll dies nicht stattfinden, so muss man auf das Abwägen einer bestimmten Quantität Braunstein verzichten und hierzu ein verschlossenes Glasröhrchen benutzen.

Digitized by Google

Was nun die zur Zersetzung des angewandten Braunsteins nothwendige Menge von Oxalsäure anbelangt, so sind, wie aus dem obigen Reactionsschema hervorgeht, auf 1 Molekül Mangansuperoxyd = 87, ein Molekül krystallysirte Oxalsäure = 126 erforderlich. Angenommen, dass der Braunstein chemisch rein ist, würden also 2,9659 Grm. desselben 4,29 Grm. Oxalsäure zersetzen.

Ist der Apparat gewogen, so bringt man rasch die abgewogene Menge Oxalsäure in den Kolben und verschliesst sofort. Die sich entwickelnde Kohlensäure wird durch die mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücke, sowie durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig getrocknet. Wird die Entwickelung von Kohlensäure schwächer, so erwärmt man den Kolben, bis keine Gasentwickelung mehr sichtbar ist. Nach dem Erkalten des Apparates entfernt man den Glaspfropfen der Röhre *d*, verdrängt die noch im Kolben befindliche Kohlensäure durch Saugen an der Chlorcalciumröhre *c* und wägt den Apparat zurück.

Methode von Bunsen.

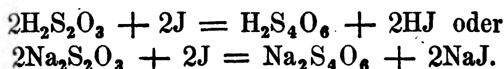
Erwärmt man Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Manganchlorür und Chlorgas:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O.$$

Leitet man das frei werdende Chlor in eine Auflösung von Jodkalium, so wird eine dem Chlor aequivalente Menge von Jod ausgeschieden, welche entweder durch eine Auflösung von schwefeliger Säure (Bunsen) oder, was vorzuziehen ist, durch Natriumhyposulfit (unterschwefeligsaures Natron, Schwarz) bestimmt werden kann.

Versetzt man nämlich eine Auflösung von Jod in Jodkalium mit Natriumhyposulfit, so wird die unterschwefelige Säure in Tetrathionsäure umgewandelt:



$$2H_2S_2O_3 + 2J = H_2S_4O_6 + 2HJ \text{ oder}$$
$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Fügt man Stärkekleister zu der Jodlösung, so wird die blaue Färbung der Flüssigkeit (Jodstärke) in dem Augen-

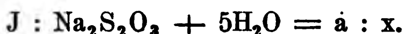
Digitized by Google

blick verschwinden, wo das Jod in Jodwasserstoffsäure resp. Jodnatrium übergeführt worden ist.

Zur Ausführung dieser Methode bedarf man einer Natriumhyposulfitlösung von bekanntem Gehalt, welche durch Auflösen von 24,8 Grm. reinem krystallisirtem Natriumhyposulfit in 1 Liter Wasser erhalten wird. Da die Lösung bei längerem Stehen an der Luft sich allmählich oxydirt und demnach ihren Titer ändert, so fügt man, um dies möglichst zu verhüten, 5 Grm. Ammoniumcarbonat hinzu (Mohr). Es ist jedoch in allen Fällen rathsam, den wirklichen Titer dieser Flüssigkeit noch genau vor der Anwendung zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke löst man 0,1—0,2 Grm. reines Jod[1]) in Jodkalium (welches keine Jodsäure enthalten darf), verdünnt die Lösung mit Wasser und lässt aus der Bürette die zu prüfende Hyposulfitlösung zufliessen, bis die Jodlösung noch schwach braunroth gefärbt ist. Dann fügt man einige CC. Stärkekleister[2]) hinzu, und lässt noch so viel Natriumhyposulfit tropfenweise zufliessen, bis die blaue Lösung eben entfärbt ist.

Bezeichnet x die verbrauchten CC. Natriumhyposulfit, a die angewandte Menge Jod, so ist:



$$J : Na_2S_2O_3 + 5H_2O = a : x.$$

x CC. Natriumhyposulfit enthalten demnach $\frac{248\ a}{127}$ Grm. reines Hyposulfit.

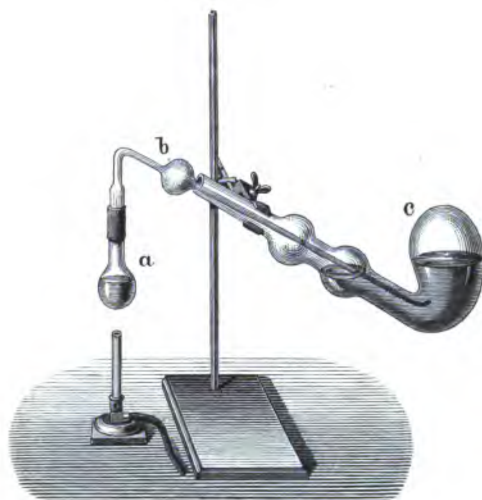
1) Zur Darstellung von reinem Jod, mischt man dasselbe mit $^1/_6$ seines Gewichtes an Jodkalium, trocknet in einem Uhrglase bis Joddämpfe auftreten, und bedeckt dann mit einem zweiten Uhrglase, welches auf dem ersteren aufgeschliffen ist. Durch fortgesetztes gelindes Erwärmen wird nun das Jod verflüchtigt, welches sich an dem oberen Uhrglase verdichtet und nach beendigter Sublimation in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Glase aufbewahrt wird.

2) Die Stärkelösung wird erhalten, indem man feingepulverte Stärke nach und nach mit kaltem Wasser (1 Thl. Stärke auf 100 Thl. Wasser) anrührt und diese Flüssigkeit allmählich zum Kochen erhitzt.

Digitized by Google

Zur Zersetzung des Mangansuperoxyds mit Chlorwasserstoffsäure wendet man gewöhnlich den Bunsen'schen (von Fresenius modificirten) Apparat an (Fig. 8).

Fig. 8.



a ist ein kleines Kochkölbchen von circa 50 CC. Inhalt, welches mit dem pipettenförmigen Gasleitungsrohre *b* mittelst einer Kautschukröhre verbunden werden kann. Die Röhre *b* ist am unteren Ende zu einer aufwärts gerichteten Spitze ausgezogen. Die Retorte *c* ist zu $^1/_3$ mit Jodkaliumlösung (1 Thl. Jodkalium in 10 Thln. Wasser) angefüllt.

Man bringt die abgewogene Menge des feingepulverten Braunsteins (0,1—0,2 Grm.) in das Kölbchen *a*, füllt dasselbe bis zu $^2/_3$ mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, verbindet rasch *a* mit *b* und senkt letzteres in die Retorte ein. Beim Erwärmen des Kölbchens beginnt die Chlorentwickelung und nach 2—3 Minuten langem Kochen, während dessen ungefähr $^1/_3$ der Flüssigkeit überdestillirt sein muss,

Digitized by Google

ist alles Chlor ausgetrieben. Man fasst nun das Rohr bei *d* mit der linken Hand und nimmt es, indem man mit der rechten Hand fortwährend das Kölbchen *a* erhitzt, aus der Flüssigkeit heraus.

Nach dem Erkalten des Retorteninhaltes, welches man durch Einsenken in kaltes Wasser beschleunigen kann, spült man die Flüssigkeit vollständig in ein Becherglas und verfährt nun, wie oben bei der Titerstellung angegeben wurde.

Um ein Zurücksteigen der Jodkaliumlösung in das Kölbchen *a* zu vermeiden, bringt man gleichzeitig mit dem Braunstein ein Stück Magnesit in dasselbe, wodurch während der Zersetzung eine constante Entwickelung von Kohlensäure erhalten wird.

Fig. 9.



Mohr wendet zur Chlordestillation den Fig. 9 abgebildeten Apparat an. Die Gasleitungsröhre wird in eine mit Jodkalium theilweise gefüllte Glasröhre von 320 bis

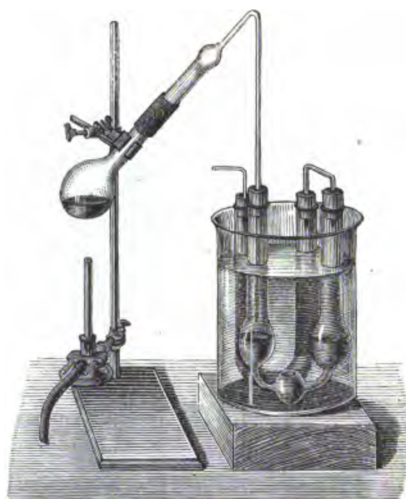
Digitized by Google

340 Mm. Länge und 25 bis 30 Mm. Weite eingesenkt, welch letztere in einem mit Wasser angefüllten grösseren Glascylinder steht. Der Pfropfen bei *a* ist nur lose auf die Jodkalium enthaltende Glasröhre aufgesetzt.

Nach beendigter Destillation fasst man die Gasleitungsröhre bei *a* an und zieht dieselbe rasch aus der Flüssigkeit heraus.

Die Einrichtung eines dritten, von Fresenius angegebenen Apparates ist aus Fig. 10 ersichtlich. Dieser Apparat hat vor den beiden oben beschriebenen den Vorzug, dass hier kein Zurücksteigen der Jodkaliumlösung stattfinden kann.

Fig. 10.



Bezüglich der Berechnung der Analyse ist zu erinnern, dass 1 Molekül gefundenen Jods (J_2) 1 Molekül Chlor (Cl_2) und demnach auch 1 Molekül Mangansuperoxyd (MnO_2) entspricht.

Dritte Methode. Das nachfolgende Verfahren, welches unter der Bezeichnung Eisenmethode (Iron test) bekannt

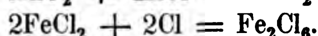
Digitized by Google

ist, wird vorzüglich in England zur Werthbestimmung des Braunsteins angewandt.

Die Methode basirt auf folgender Grundlage. Durch Erwärmen von Braunstein mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich Manganchlorür und Chlor. Lässt man das frei werdende Chlor auf ein Eisenoxydulsalz einwirken, so wird eine entsprechende Menge Eisenoxydsalz gebildet und zwar werden durch 1 Molekül Mangansuperoxyd 2 Moleküle des zu Chlorür gelösten Eisens in Eisenchlorid verwandelt:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O;$$



$$2FeCl_2 + 2Cl = Fe_2Cl_6.$$

Wendet man demnach zur Zersetzung bestimmte Mengen von Eisen und Braunstein an, so braucht man nur, um den Gehalt des letzteren an Mangansuperoxyd zu finden, die nicht oxydirte Menge Eisenoxydulsalz zurückzubestimmen.

Zur Ausführung der Operation benutzt man den in Fig. 11 abgebildeten Apparat. *A* und *B* sind zwei kleine



Fig. 11.

Digitized by Google

Kochkolben, die durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre mit einander verbunden sind. Das Kölbchen *B* ist mit Wasser angefüllt, und die Glasröhre geht bis auf den Boden desselben. In den Kolben *A* bringt man die abgewogene Menge Eisen, etwa 1 Grm. Klavierdraht (entsprechend 0,996 Grm. Fe, siehe p. 61) und den Braunstein (0,5 bis 0,6 Grm.), übergiesst mit Chlorwasserstoffsäure, verbindet *A* mit dem Kolben *B* und erwärmt. Nach beendigter Zersetzung entfernt man die Flamme, das Wasser fliesst nach kurzer Zeit aus dem Kolben *B* nach *A*, wodurch der Inhalt von *A* abgekühlt und direct mit Chamäleon titrirt werden kann. Es ist hierbei das p. 63 Gesagte zu berücksichtigen, nämlich dass bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure das Kaliumpermanganat zersetzt werden kann. Um dies zu vermeiden, ist eine starke Verdünnung der Flüssigkeit unbedingt nothwendig.

Bezeichnet m die Anzahl CC. Chamäleon, welche zur Oxydation der zum Versuch angewandten Menge Eisen erforderlich sind, und n die CC. Chamäleon, welche nach der Zersetzung auf Zusatz von Braunstein gebraucht wurden, so repräsentirt die Differenz dieser beiden Zahlen $m - n = p$ die Menge Eisen, welche durch den Braunstein in Eisenchlorid übergeführt wurde. Da 2 Atome Fe durch 1 Molekül MnO_2 aus dem Oxydul- in den Oxydzustand übergeführt werden, so ergibt sich der Gehalt an MnO_2 in der abgewogenen Probe Braunstein durch folgenden Ansatz:

$$2Fe : MnO_2 = p : x$$

$$112 : 87 = p : x$$

$$x = p\,\frac{87}{112} = p.\ 0{,}7768.$$

Anstatt metallisches Eisen zur Zersetzung anzuwenden, kann man sich auch mit Vortheil des Eisenoxydul-Ammoniumsulfats ($FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$) bedienen. 2 Moleküle = 784 Gewichtstheile dieses Salzes zersetzen 1 Molekül = 87 Gewichtstheile Mangansuperoxyd. Man verfährt genau wie vorhin. Es sind, vorausgesetzt, dass der Gehalt des Braunsteins 70 Proc. Mangansuperoxyd nicht

Digitized by Google

übersteigt, auf 1 Grm. Braunstein ungefähr 7 Grm., bei höherem Superoxydgehalt 8—9 Grm. Eisendoppelsalz anzuwenden.

Bezeichnet m die CC. Chamäleon, welche zur Zersetzung der abgewogenen Menge Eisenoxydul-Ammoniumsulfat nothwendig sind, n die CC. Chamäleon, die nach der Reduction des Braunsteins verbraucht wurden, so ist wieder die Differenz $m - n = p$ die Quantität Eisen, welche durch Braunstein oxydirt wurde; $p \cdot \frac{87}{784} = p \cdot 0{,}11095$ entspricht demnach der Menge von Mangansuperoxyd in der angewandten Probe Braunstein.

Wie bereits p. 63 gesagt wurde, sind chlorwasserstoffsaure Eisenoxydullösungen zum Titriren mit Chamäleon nicht geeignet; man bestimmt in diesem Falle das Eisenoxydul genauer mit Kaliumbichromat. (Siehe p. 63.)

Enthält die Normallösung genau 4,919 Grm. Kaliumbichromat im Liter, so entspricht jeder CC. 0,004357 Grm. MnO_2. Bei Anwendung von 0,4357 Grm. Braunstein repräsentiren die verbrauchten CC. Kaliumbichromat die Procente Mangansuperoxyd.

Psilomelan.

Bestandtheile: **Manganoxydul** und **Sauerstoff**, **Kupferoxyd**, **Eisenoxyd**, **Nickeloxyd**, **Kobaltoxyd**, **Baryt**, **Kalk** (**Magnesia**), **Kali**, **Lithion** und **Wasser**.

Bestimmung von **Mangan**, **Kupfer**, **Eisen**, **Nickel**, **Kobalt**, **Baryt**, **Kalk** und **Magnesia**. Man löst 1,5 bis 2 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Minerals in Chlorwasserstoffsäure, verdampft die Lösung fast zur Trockne und verdünnt mit Wasser. Der hier ungelöst zurückbleibende Rückstand (Gangart) wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Das Filtrat erhitzt man zum Kochen und fällt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure (p. 2), wäscht das Baryumsulfat vollständig mit heissem Wasser aus und bestimmt in

Digitized by Google

der filtrirten Flüssigkeit das Kupfer als Schwefelkupfer durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas (p. 34).

Nachdem in der von Schwefelkupfer filtrirten Lösung das Schwefelwasserstoffgas verjagt und das Eisenoxydul durch Erwärmen mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt wurde, trennt man letzteres von den übrigen Oxyden durch Neutralisation mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat nach p. 56.

Da der Psilomelan gewöhnlich nur geringe Mengen von Eisenoxyd enthält, so ist die Trennung ziemlich schwierig, wesshalb es rathsam erscheint, den Niederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen nochmals in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung durch Uebersättigen mit Ammoniak zu wiederholen.

Das Filtrat vom Eisenoxydniederschlage, welches nöthigenfalls durch Eindampfen zu concentriren ist, sammelt man in einem Becherkolben, neutralisirt mit Ammoniak und fügt gelbliches Schwefelammonium in geringem Ueberschuss hinzu. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so werden die Sulfüre von Mangan, Nickel und Kobalt bei Luftabschluss filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man entfernt dann das Filtrat, durchstösst das Filter und spritzt den Niederschlag möglichst vollständig in eine Porzellanschale. Damit die noch an dem Filter anhaftenden Theilchen nicht verloren gehen, wird dieses nach dem Trocknen eingeäschert und die Asche dem Uebrigen hinzugefügt.

Zur Trennung des Schwefelmangans von Schwefelnickel und Kobalt behandelt man die Schwefelmetalle mit einer Mischung von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,12 und 6 Thln. Schwefelwasserstoffwasser, erwärmt kurze Zeit im Wasserbade, filtrirt möglichst rasch ab und wäscht den Rückstand mit Schwefelwasserstoffwasser aus, welchem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt hat. Es ist nun alles Schwefelmangan in Lösung, welches nach dem Filtriren wieder als solches gefällt und bestimmt werden kann (p. 8).

Digitized by Google

Die in Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückgebliebenen Sulfüre von Schwefelkobalt und Nickel werden, nachdem das Filter verbrannt wurde, bei Luftzutritt geglüht und als Oxyde gewogen.

Der Gehalt an Nickel ist gewöhnlich zu unbedeutend, um dasselbe neben Kobalt zu bestimmen, die Trennung der beiden Metalle kann aber event. durch Kaliumnitrit bewirkt werden.

Um Kalk und **Magnesia** zu bestimmen, wird die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffgases erhitzt. In der vom ausgeschiedenen Schwefel filtrirten Lösung fällt man zuerst den Kalk als Calciumoxalat (p. 1) und dann die Magnesia als Ammonium-Magnesiumphosphat (p. 3).

Zur genauen Bestimmung der Magnesia ist es nothwendig, das Filtrat von Calciumoxalat vorher einzudampfen und die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen zu verjagen. Die Magnesia wird dann in der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes bestimmt.

Bestimmung der Alkalien. Man führt diese am Besten in einer besonderen Probe aus. Zu diesem Behufe neutralisirt man die chlorwasserstoffsaure Lösung mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniumcarbonat, so lange noch eine Fällung entsteht, und fügt dann gelbliches Schwefelammonium in geringem Ueberschuss hinzu. Die Flüssigkeit wird einige Zeit im Wasserbade erwärmt und nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages filtrirt.

Das Filtrat enthält die Alkalien neben Magnesia und etwas Kalk. Man zerstört wieder vorerst das Schwefelammonium mit Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, fügt Oxalsäure oder Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu und verdampft in einer Platinschale zur Trockne [1]). Durch gelindes Glühen des Rückstandes werden

1) Die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit kann unter Umständen Schwefelsäure (aus dem angewandten Schwe-

Digitized by Google

die Oxalate der Alkalien in Carbonate, das Magnesiumoxalat in Magnesia übergeführt (p. 32). Durch Extrahiren des Rückstandes mit kleinen Mengen heissen Wassers gehen die Alkalien in Lösung. Man verdampft die von der Magnesia abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einer kleinen Porzellanschale zur Trockne, spült den Rückstand mit absolutem Alkohol in einen kleinen Becherkolben und fügt ein gleiches Volumen wasserfreien Aether hinzu. Der Kolben wird verstopft und wenigstens 24 Stunden stehen gelassen, indem man den Inhalt häufig umschüttelt.

Man giesst die Lösung von Chlorlithium in Aether-Alkohol von dem Chlorkalium ab, wäscht dieses mit derselben Mischung aus und lässt die Lösung verdunsten. Das erhaltene Chlorlithium enthält immer noch etwas Chlorkalium, welches durch wiederholtes Extrahiren mit Aether-Alkohol ungelöst zurückbleibt. (Siehe auch Analyse der Mineralwässer.)

Das nach dem Verdunsten der Aether-Alkohollösung schliesslich zurückbleibende Chlorlithium versetzt man mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und bestimmt das Lithiumsulfat. (Bestimmung wie Kaliumsulfat p. 24.) Das Chlorkalium kann durch gelindes Glühen in einem bedeckten Platintiegel als solches gewogen werden (p. 18). Sowohl das Lithiumsulfat als das Chlorkalium sind auf einen Gehalt an Magnesia zu prüfen.

Bestimmung des Sauerstoffs. Der Psilomelan enthält das Mangan wahrscheinlich als Superoxyd neben Oxyd oder Oxydul, was indess durch die Analyse nicht entschieden werden kann. Man berechnet daher stets alles vorhandene Mangan als Manganoxydul und ermittelt in einer besonderen Probe die Menge von Sauerstoff, die dem Oxyd oder Superoxyd entspricht.

---

felammonium) enthalten. Diese ist event. vor dem Eindampfen mit Oxalsäure durch Chlorbaryum zu fällen. Der geglühte Rückstand enthält dann neben Magnesia Baryumcarbonat. (Siehe p. 32.)

Digitized by Google

Die Bestimmung selbst wird am Genauesten nach der von Bunsen angegebenen Methode (p. 78) ausgeführt. Die bei der Zersetzung durch Chlor ausgeschiedene Menge Jod verhält sich zu der gesuchten Sauerstoffmenge wie 254 : 16 oder = 1 : 0,06299. 1 Thl. Jod entspricht demnach 0,06299 Thln. Sauerstoff.

Wasserbestimmung. Dieselbe wird am Besten nach p. 23 ausgeführt. Da der Psilomelan das Wasser erst bei hoher Temperatur verliert, so wendet man statt der Glasröhre eine Porzellanröhre an.

Zinkblende.

Die Zinkblende enthält neben Schwefelzink durchweg bestimmbare Mengen von Blei, Kupfer, Eisen, Mangan, Cadmium und Kieselsäure.

Im Nachfolgenden will ich zuerst die vollständige Analyse des Minerals und dann die alleinige Bestimmung von Zink besprechen.

Man löst das fein gepulverte und bei 100° C. getrocknete Mineral (circa 1 Grm.) in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale entweder in rauchender Salpetersäure oder in Königswasser, zu welchem Zwecke man die Probe vorher mit Wasser anfeuchtet und dann die Säure tropfenweise zwischen Uhrglas und Schale zugibt. Nachdem die Säure einige Zeit in der Kälte eingewirkt, erhitzt man im Wasser- oder Sandbade, bis keine roth gefärbten Dämpfe mehr auftreten und dampft dann zur Trockne ab. Den Rückstand versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt gelinde und verdünnt stark mit Wasser. Bleibt hierbei neben Gangart noch krystallinisches Chlorblei zurück (was indess nur bei bleireichen Blenden der Fall ist), so giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Filter und bringt das Chlorblei durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser in Lösung.

Die ungelöst zurückbleibende Gangart wird nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Bleis dampft man die chlor-

Digitized by Google

wasserstoffsaure Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein, bis alle Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben ist, und bestimmt das Blei als Bleisulfat (p. 35).

Nach dem Verdampfen des Alkohols fällt man Kupfer und Cadmium durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle, welche abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Erwärmt man diese mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure und 5 Thle. Wasser), so geht das Schwefelcadmium in Lösung, welches in der filtrirten Flüssigkeit wieder als Schwefelcadmium gefällt und bestimmt werden kann (p. 50).

Das in Schwefelsäure unlösliche Schwefelkupfer wird ebenfalls als solches bestimmt (p. 34).

Die von Schwefelkupfer-Cadmium abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur gänzlichen Verjagung des Schwefelwasserstoffgases erhitzt und dann, zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, mit einer genügenden Menge von Salpetersäure oder Bromwasser versetzt. Die Trennung des Eisens von Zink und Mangan geschieht mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat (p. 56), wobei zu berücksichtigen ist, dass der Eisenoxydniederschlag stets noch merkliche Mengen von Zinkoxyd enthält. Der filtrirte und unvollständig ausgewaschene Niederschlag wird daher wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und das Eisen durch Uebersättigen mit Ammoniak gefällt, welches schliesslich, wie p. 11 angegeben, geglüht und gewogen wird.

Zur Trennung des Zinks von Mangan säuert man das Filtrat stark mit Essigsäure an und fällt die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Das Schwefelzink wird im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen (p. 7).

In der von Zink abfiltrirten Flüssigkeit kann das Mangan nach Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelammonium ausgeschieden werden (p. 8).

Handelt es sich bei der Analyse der Zinkblende nur um die Bestimmung des Zinks, so verfährt man folgendermassen.

Man fällt die Auflösung des Minerals mit Schwefel-

Digitized by Google

wasserstoffgas und oxydirt das Filtrat, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Erhitzen entfernt wurde, mit Salpetersäure oder Bromwasser. Zur Fällung des Eisens übersättigt man die noch heisse Flüssigkeit mit Ammoniak und fügt, um das Mangan gleichzeitig mit auszuscheiden, einige Tropfen Kaliumpermanganat oder, was weniger vorzuziehen ist, Phosphorsalzlösung (Ammoniumnatriumphosphat) hinzu. Da der Niederschlag von Eisenoxyd-Manganoxyd bei einmaliger Fällung mit Ammoniak stets noch Zink zurückhält (je nach der Menge von Eisen bis zu 1 Proc.), so wird derselbe nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit heissem Wasser nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung wie vorhin wiederholt.

Das Zink wird in der filtrirten Flüssigkeit entweder direct durch Schwefelammonium, oder, was vorzuziehen ist [1]), aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und als Schwefelzink bestimmt (p. 6).

Will man das Zink nicht als Schwefelzink, sondern als Zinkoxyd bestimmen (p. 6), wobei die Fällung mit Natriumcarbonat eigentlich nur in Platin- oder ganz vorzüglichen Porzellanschalen ausgeführt werden kann (siehe p. 6), so trennt man das Eisen durch Neutralisation mit Natriumcarbonat und Kochen mit Natriumacetat (p. 58).

Anstatt das Zink gewichtsanalytisch zu bestimmen, wird dasselbe häufig auch maassanalytisch bestimmt [2]), was besonders dann zu empfehlen ist, wenn man gleichzeitig mehrere Zinkbestimmungen auszuführen hat. Von den hierzu vorgeschlagenen Methoden will ich nur die gebräuchlichste anführen, welche ganz gute Resultate liefert.

Setzt man zu einer ammoniakalischen Zinklösung eine Lösung von Schwefelnatrium, so entsteht bekanntlich ein

---

1) Das aus heisser, essigsaurer Flüssigkeit gefällte Schwefelzink ist leichter filtrirbar wie das durch Schwefelammonium gefällte.

2) Hierzu wird die ammoniakalische, von Eisen und Mangan abfiltrirte Flüssigkeit benutzt.

Digitized by Google

weisser Niederschlag von Schwefelzink. Die Endreaction ermittelt man durch Bleipapier. Als solches wendet man am Besten Glanzpapier an, welches zur Herstellung von Visitenkarten dient und im Handel unter der Bezeichnung Polkapapier vorkommt. Zur Erzeugung der Endreaction bedient man sich einer an beiden Enden abgerundeten Glasröhre von ungefähr 25 Cm. Länge und 7 Mm. Durchmesser, mit welcher man die Flüssigkeit gut umrührt und nun durch Auflegen des Zeigefingers auf das obere Ende eine Quantität Flüssigkeit heraushebt. Setzt man das Rohr auf ein Stück Bleipapier auf und lässt die in der Röhre befindliche Lösung tropfenweise in das Glas zurückfliessen, so wird, sobald ein geringer Ueberschuss von Schwefelnatrium vorhanden ist, auf dem Papier ein brauner Ring wahrnehmbar sein, welch letzterer natürlich um so intensiver erscheint, je mehr Schwefelnatrium in der Flüssigkeit überschüssig vorhanden ist.

Enthält die zu titrirende Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, so tritt eine Umsetzung zwischen dem suspendirten Schwefelzink und dem Bleisalz ein, wodurch ein schwarzer Ring von Schwefelblei entsteht, ehe das Zink ausgefällt ist. Es ist daher geboten, das Ammoniak vor der Titrirung fast vollständig durch Erhitzen zu entfernen.

An Stelle des Bleipapiers kann man sich auch des Kobaltpapiers bedienen, welches durch Tränken von schwedischem Filtrirpapier mit Kobaltchloridlösung (0,35 Grm. in 100 CC.) erhalten wird. Ist ein Ueberschuss von Schwefelnatrium vorhanden, so bildet sich nach dem Aufsaugen von einem Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit eine scharf begrenzte dunkle Färbung.

Um nach diesem Verfahren übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, stets eine gleich starke Reaction, sowohl bei der Titerstellung der Schwefelnatriumlösung, als bei Anwendung der letzteren zu erzeugen. Es kommt ferner hierbei der Grad der Verdünnung der zu

Digitized by Google

titrirenden Lösung in Betracht, weshalb man Sorge tragen muss, dass diese, sowohl bei der Titerstellung, wie bei der eigentlichen Titrirung annähernd dieselbe ist.

Als Schwefelnatrium bedient man sich des krystallisirten Natriumsulfids ($Na_2S + 9H_2O$), dessen wässerige Lösung mit so viel Wasser verdünnt wird, dass 1 CC. derselben ungefähr 0,005 Grm. Zink entspricht.

Der Titer dieser Flüssigkeit wird mit chemisch reinem Zink bestimmt. Man löst das Zink in einem schräg gestellten Becherglas in rauchender Salpetersäure, versetzt mit Ammoniak, bis der durch letzteres entstandene Niederschlag wieder gelöst wird, und titrirt, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Schwefelnatrium.

Wie schon erwähnt, müssen bei der Titerstellung genau dieselben Bedingungen eingehalten werden, wie bei der eigentlichen Analyse. Hat man nun z. B. in der Lösung einer Erzprobe ungefähr 50 pCt. Zink gefunden, so müssten zur Titerstellung der Schwefelnatriumlösung, angenommen, dass 1 Grm. Zinkblende zur Bestimmung verwandt wurde, 0,49—0,50 Grm. reines Zink gelöst, und die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit mit derselben Menge Wasser verdünnt werden, wie bei der Titrirung der Erzprobe.

Bestimmung des Schwefels. Die Zinkblende lässt sich sehr gut durch rauchende Salpetersäure oxydiren [1]), wenn man nur die Vorsicht gebraucht, die Säure zuerst einige Zeit in der Kälte einwirken zu lassen. Am zweckmässigsten verfährt man auf die Art, dass man die in einer bedeckten Porzellanschale befindliche Probe (etwa 0,5 Grm.) nach dem Anfeuchten mit Wasser, tropfenweise mit rauchender Salpetersäure übergiesst, bis auf weiteres Hinzufügen keine weitere Einwirkung mehr sichtbar ist. Nach ein- bis zweistündigem Stehen kann die Flüssigkeit schwach im

---

1) Andere Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen siehe Analyse des Schwefelkies.

Digitized by Google

Wasser- oder Sandbade erwärmt werden, was so lange fortgesetzt wird, als noch rothe Dämpfe auftreten. Man fügt dann tropfenweise Chlorwasserstoffsäure hinzu, erwärmt und dampft zur Trockne ab. Den Rückstand befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure und löst in Wasser. In der von der Gangart abfiltrirten Flüssigkeit wird die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt.

Galmei und Kieselzinkerz.

Bestandtheile: Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser.

Die Analyse kann wie die der Blende ausgeführt werden. Will man die Menge der Kieselsäure neben Sand oder Gangart bestimmen, so wird der ungelöst bleibende Rückstand mit Natriumcarbonat gekocht (p. 69).

Kalk und Magnesia werden in der von Schwefelmangan filtrirten Flüssigkeit bestimmt (p. 58).

Ist die Menge von Kalk ziemlich bedeutend, so ist es zweckmässiger, diesen vorher auszuscheiden und dann in der von Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit Mangan und Magnesia zu bestimmen (p. 59).

Enthält der Galmei bestimmbare Mengen von Antimon und Arsen, so muss der Gang der Analyse etwas modificirt werden. Man digerirt den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag, welcher neben Kupfer und Cadmium noch Arsen und Antimon als Sulfüre enthält, mit Schwefelnatrium, wodurch die beiden letzteren Schwefelmetalle in Lösung gehen und nach dem Filtriren, auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure wieder gefällt werden. Der getrocknete Niederschlag wird zur Entfernung des beigemengten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Mit dem Rückstand verfährt man wie p. 51 angegeben (Legirung

Digitized by Google

von Antimon und Zinn), löst das erhaltene Natriumantimoniat in Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Antimon als Schwefelantimon. In dem alkoholischen Filtrat wird die Arsensäure als Magnesium-Ammoniumarsenat bestimmt (p. 54).

Da der Galmei seine Kohlensäure vollständig durch Glühen verliert, so hat man nicht nöthig zur Bestimmung derselben die p. 20 angeführte Methode anzuwenden und kann in diesem Falle mit der Kohlensäure gleichzeitig der Wassergehalt des Galmei's ermittelt werden. Man wägt 1—2 Grm. des Minerals in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dasselbe in ein Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase, verbindet die Röhre mit einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr und dieses mit einem mit Natronkalk gefüllten U-förmigen Glasrohr. Nach dem starken Glühen der Substanz werden die beiden Röhren zurückgewogen und aus der Gewichtszunahme die Menge von Wasser und Kohlensäure berechnet.

Phosphorit.

Hauptbestandtheil: Calciumphosphat, mit Chlor- und Fluorcalcium; daneben geringe Mengen von Eisenoxyd, Thonerde (Magnesia), Alkalien und Wasser.

Bestimmung der Oxyde. Erste Methode. 1—1,5 Grm. feingeriebenen, lufttrockenen Phosphorit übergiesst man in einer Porzellanschale mit rauchender Chlorwasserstoffsäure und digerirt etwa 1 Stunde im Wasserbade. Nach vollständiger Zersetzung dampft man im Wasserbade zur Trockne ab, befeuchtet den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und verdünnt nach dem Erwärmen mit Wasser. Die hierbei ungelöst zurückbleibende Kieselsäure wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Zur Trennung des Kalks von den übrigen Oxyden wird das Filtrat von der Kieselsäure fast zur Trockne verdampft und der Kalk auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure

Digitized by Google

und Alkohol (wobei ein unnöthiger Ueberschuss der ersteren zu vermeiden ist) als Calciumsulfat abgeschieden. (Siehe p. 16.)

Die filtrirte Flüssigkeit enthält neben Thonerde, Eisenoxyd etc. sämmtliche Phosphorsäure. Zur Abscheidung der letzteren fügt man zu der alkoholischen Lösung Bleiacetat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt ab, wäscht das Gemenge von Bleiphosphat, Bleisulfat und Chlorblei mit Alkohol vollständig aus und entfernt in dem Filtrat, nachdem der Alkohol verjagt wurde, das überschüssig zugefügte Blei durch Schwefelwasserstoff. Es ist nicht zweckmässig, die Phosphorsäurebestimmung in dem durch Bleiacetat hervorgerufenen Niederschlag vorzunehmen, sondern nöthig, diese in einer besonderen Portion zu bestimmen. (Siehe unten.) In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird vorerst das Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen entfernt und nach dem Versetzen mit Chlorammonium und Oxydiren mit Salpetersäure, Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak gefällt (p. 23); welche, wie p. 74 angegeben, zu trennen sind.

Das Filtrat enthält noch Magnesia und Alkalien, welche nach p. 32 getrennt werden.

Das vorstehende Verfahren ist mehr zur Bestimmung des Kalks neben Phosphorsäure als zur Trennung der letzteren von Eisenoxyd, Thonerde etc. geeignet, indem durch die überschüssig zugefügte Schwefelsäure ein mehr oder weniger bedeutender Niederschlag von Bleisulfat (Bleiphosphat und Chlorblei) entsteht, dessen Filtration und Auswaschen sehr zeitraubend ist. Wenn es sich nur um Bestimmung des K a l k s handelt, so gibt auch folgende Methode gute Resultate. Man versetzt die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak oder Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und fügt dann Essigsäure in geringem Ueberschuss hinzu. Bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde verschwindet der durch Ammoniak oder Natronlauge entstandene Niederschlag nicht vollständig und bleibt Eisen- oder Thonerdephosphat ungelöst zurück. Nach

Digitized by Google

12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und in dem Filtrate der Kalk durch Ammoniumoxalat gefällt (p. 1). Hat man zur Lösung des durch Ammoniak hervorgerufenen Niederschlags einen grossen Ueberschuss von Essigsäure angewendet, so ist es zweckmässig, diese vor der Fällung des Kalks mit Ammoniak fast zu neutralisiren (die Flüssigkeit muss noch saure Reaction zeigen) und dann mit Ammoniumoxalat zu versetzen.

Zweite Methode. Man versetzt die von Kieselsäure abfiltrirte und von Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen befreite Auflösung des Phosphorits mit einer überschüssigen Menge von metallischem Zinn [1]) und rauchender Salpetersäure und erwärmt im Wasserbade, bis alles Zinn oxydirt ist. Es wird hierdurch die Phosphorsäure in Zinnphosphat, das in Salpetersäure unlöslich ist, übergeführt. Man lässt den Niederschlag von Zinnphosphat und Zinnoxyd absitzen, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag durch Decantation mit salpetersäurehaltigem Wasser vollständig aus und bestimmt in dem Filtrate die Oxyde wie oben angegeben.

Der Niederschlag von Zinnphosphat und Zinnoxyd lässt sich auch zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzen. (Siehe Aschenanalysen.)

Bestimmung des Fluors. Die directe Bestimmung desselben neben Phosphorsäure in Verbindungen, die in Wasser unlöslich sind, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weshalb man häufig das vorhandene Fluorcalcium aus der Differenz berechnet, indem man die Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure an Calcium bindet und den Rest des letzteren als Fluorcalcium betrachtet.

Eine directe Bestimmungsmethode des Fluors ist folgende:

Man mengt das feingepulverte Mineral mit feiner Kiesel-

1) Das Zinn muss die 6—8 fache Menge der vorhandenen Phosphorsäure betragen.

Digitized by Google

säure (wozu man die aus Silicaten abgeschiedene Kieselsäure benutzt) und Kaliumcarbonat und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze [1]). Die wässerige Auflösung der Schmelze enthält alles Fluor als Fluorkalium, sowie Kaliumphosphat und -silicat. Aus dieser Flüssigkeit wird zuerst die Phosphorsäure durch Silbernitrat abgeschieden. Das Silberphosphat wird filtrirt, mit möglichst geringen Quantitäten Wasser ausgewaschen und im Filtrate der Ueberschuss von Silber durch Chlornatrium gefällt. Zur Trennung der noch in Lösung befindlichen Kieselsäure von Fluor versetzt man mit Ammoniumcarbonat, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und dampft die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne. Die wässerige heisse Auflösung des Rückstandes enthält neben Fluorkalium immer noch eine geringe Menge von Kieselsäure. Um diese abzuscheiden, fügt man etwas Natriumcarbonat und eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak in einigem Ueberschuss hinzu und verdampft im Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht. Das Zinksilicat wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Filtrat das Fluor als Fluorcalcium gefällt. Zu diesem Zwecke versetzt man die in einer Platin- oder Porzellanschale befindliche, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit einer Auflösung von Chlorcalcium und setzt das Kochen noch einige Zeit hindurch fort. Die Flüssigkeit wird nicht eher filtrirt, bis dieselbe vollständig klar erscheint, und der Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen. Am Besten übergiesst man den Niederschlag mit Wasser, kocht auf, filtrirt die klare Lösung ab und wiederholt das Kochen mit Wasser so lange, bis der Niederschlag vollkommen ausgewaschen ist, erst dann spült man denselben auf das Filter.

Der durch Chlorcalcium hervorgebrachte Niederschlag ist ein Gemenge von Fluorcalcium und Calciumcarbonat

1) Ein zu starkes Erhitzen ist der Flüchtigkeit der Fluoralkalimetalle wegen zu vermeiden.

Digitized by Google

(entstanden durch Einwirkung des zugefügten Natriumcarbonat auf Chlorcalcium). Um letzteres von dem Fluorcalcium zu trennen, glüht man den trocknen Niederschlag im Platintiegel und übergiesst ihn nach dem Erkalten mit Essigsäure. Ist alles Calciumcarbonat gelöst, so dampft man, zur Verjagung der Essigsäure im Wasserbade, zur Trockne und entfernt das Calciumacetat durch Auswaschen mit Wasser. Das jetzt zurückbleibende reine Fluorcalcium wird nochmals geglüht und gewogen.

Bestimmung des Chlors. Dasselbe wird in der salpetersauren Lösung von ungefähr 5 Grm. Phosphorit als Chlorsilber bestimmt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure ist zu berücksichtigen, dass, wenn man die Flüssigkeit stärker erhitzt, Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben wird.

Bestimmung der Phosphorsäure. Man verwendet hierzu 0,2—0,3 Grm. Substanz, welche durch Digeriren mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht wird [1]). Ist die Zersetzung beendet, so dampft man die Lösung im Wasserbade ab, befeuchtet mit Salpetersäure, dampft wieder trocken und löst den Rückstand, nachdem derselbe auf Zusatz von etwas Salpetersäure erwärmt wurde, in Wasser.

In dieser nöthigenfalls vorher filtrirten Flüssigkeit wird die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat gefällt und genau wie p. 12 angegeben, als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Die Phosphorsäure lässt sich fast ebenso genau auch maassanalytisch bestimmen, und wird die nachfolgende Methode durchweg in der Praxis angewandt. Die Methode

1) Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten, welche bedeutendere Mengen von Eisen oder Thonerde enthalten, empfiehlt es sich, besonders wenn man die Phosphorsäure maassanalytisch bestimmen will, zur Aufschliessung des Minerals 5procentige Schwefelsäure anzuwenden. Man filtrirt den aus Gips, Kieselsäure, Eisenoxyd etc. bestehenden Rückstand ab, wäscht mit Wasser aus, macht das Filtrat mit Ammoniak oder Natronlauge alkalisch und versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Reaction.

Digitized by Google

basirt auf der Fällbarkeit der in essigsaurer Lösung befindlichen Phosphate durch Uranacetat. Der Punkt, wann alle Phosphorsäure in Uranoxydphosphat übergeführt ist, wird durch Kaliumeisencyanür, welches mit Uransalzen einen rothbraunen Niederschlag von Uraneisencyanür erzeugt, ermittelt. Zur Ausführung der Methode dienen folgende Lösungen:

1) eine Auflösung von Uranacetat (nicht Nitrat) in Wasser. Man löst ungefähr 38 Grm. krystallisirtes Uranacetat in Wasser, fügt etwa 5 CC. concentrirte Essigsäure hinzu und verdünnt auf 1 Liter. 1 CC. dieser Flüssigkeit entspricht annähernd 0,005 Grm. Phosphorsäure. Da die Lösung beim Stehen basische Salze ausscheidet, so wird dieselbe erst nach einigen Tagen filtrirt und dann die Titerstellung vorgenommen;

2) eine Lösung von Natriumacetat, welche man durch Auflösen von 100 Grm. Natriumacetat in 900 CC. Wasser und Hinzufügen von 100 CC. Essigsäure vom spec. Gewicht 1,04 erhält;

3) eine Auflösung von neutralem Calciumphosphat ($Ca_3P_2O_8$), welche zur Titerstellung der Uranlösung dient. Früher benutzte man hierzu eine Auflösung von Natriumphosphat [1]). Neuere Versuche [2]) haben indess gezeigt, dass, wenn die Uranlösung zur Bestimmung der an Calcium gebundenen Phosphorsäure benutzt wird, auch zur Titerstellung derselben ein Kalksalz angewendet werden muss, indem der Gehalt an Phosphorsäure in Lösungen von Calciumphosphat in allen den Fällen zu niedrig ausfiel, wo der Titerstellung der Uranlösung das Natriumphosphat zu Grunde gelegt wurde. Dieses Verhalten findet seine Erklärung darin, dass

1) Diese Flüssigkeit enthielt 10,087 Grm. krystallisirtes Natriumphosphat im Liter.

2) Abesser, Märker und Jani. Ueber die Methoden der Phosphorsäure-Bestimmung, Zeitschrift für analytische Chemie XII. 239.

Digitized by Google

sich mit dem Uranphosphat stets eine geringe Menge von Calciumphosphat niederschlägt.

Die Calciumphosphatlösung wird dargestellt, indem man ungefähr 5,5 Grm. trockenes neutrales Calciumphosphat in möglichst wenig Salpetersäure löst (den Ueberschuss eventuel abdampft) und die Lösung mit Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Den wirklichen Gehalt dieser Flüssigkeit an Phosphorsäure kann man nun entweder durch Fällen von 50 CC. derselben mit Molybdänlösung oder einfacher dadurch bestimmen, dass man eine gleiche Menge in einer Platinschale auf Zusatz von etwas Ammoniak verdampft, den Rückstand glüht und das Gewicht desselben bestimmt. Aus dem erhaltenen $Ca_3P_2O_8$ wird die Phosphorsäure berechnet.

Um nun den Wirkungswerth der Uranlösung festzustellen, versetzt man 50 CC. der obigen Calciumphosphatlösung mit 10 CC. Natriumacetat und lässt zu der kalten Flüssigkeit so viel Uranacetat aus der Bürette hinzufliessen, bis fast alle Phosphorsäure als Uranoxydphosphat gefällt ist [1]). Die Flüssigkeit wird jetzt aufgekocht und ein Tropfen derselben auf einer Porzellanplatte mit gepulvertem Blutlaugensalz (oder einem Tropfen frisch bereiteter Lösung desselben) zusammengebracht. Die geringste Menge von überschüssiger Uranlösung wird durch eine röthlichbraune Färbung des Pulvers oder der Blutlaugensalzlösung angezeigt. Nach Eintritt dieser Reaction werden die verbrauchten CC. Uranlösung abgelesen und hieraus der Titer der Lösung berechnet.

Bei Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten ist es nothwendig, dass man die Probe unter denselben Bedingungen (Verdünnung der Phosphorsäurelösung etc.) wie die Titerstellung ausführt.

Den Phosphorit löst man entweder in rauchender Chlorwasserstoffsäure oder in 5 procentiger Schwefelsäure und entfernt, bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, die

---

1) Wie viel Uranlösung hierzu erforderlich ist, bestimmt man durch einen Vorversuch.

Digitized by Google

überschüssige Säure fast vollständig durch Abdampfen, so dass nach dem Verdünnen mit Wasser noch eine klare Lösung entsteht. Den Rest der Chlorwasserstoffsäure stumpft man mit Ammoniak ab (wobei ein Ueberschuss sehr zu vermeiden ist) und löst den hierdurch entstandenen Niederschlag auf Zusatz von Essigsäure. Schliesslich fügt man 10 CC. Natriumacetat hinzu, bringt die Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser auf dasselbe Volumen wie bei der Titerstellung und verfährt genau, wie dort angegeben.

Boronatrocalcit.

Bestandtheile: Kalk, Natron, Borsäure und Wasser, oft mit Chlorkalium, Chlornatrium und Natriumsulfat.

Bestimmung der Oxyde. Zur Bestimmung derselben ist es nothwendig, die Borsäure vorher zu verflüchtigen. Man übergiesst eine gewogene Menge der Substanz mit Fluorwasserstoffsäure und digerirt einige Zeit im Wasserbade. Nach dem Erkalten fügt man vorsichtig tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt allmählich, bis sämmtliche überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Hierdurch wird alle Borsäure als Borfluorid verflüchtigt und werden die Basen in Sulfate umgewandelt.

Statt der Flusssäure kann man sich auch des Fluorammoniums bedienen, mit welchem man die Substanz innig mengt und nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure allmählich erhitzt.

Die Sulfate werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und der Kalk aus der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit als Calciumoxalat abgeschieden (p. 1).

Die Bestimmung der Alkalien wird ausgeführt, indem man das Filtrat von Calciumoxalat zur Trockne bringt und den Rückstand von Natrium- und Kaliumsulfat bestimmt, wobei zu berücksichtigen ist, dass zur Zersetzung der Hydrosulfate schliesslich auf Zusatz von Ammoniumcarbonat geglüht werden muss (p. 24).

Digitized by Google

Kali neben Natron bestimmt man nach p. 33.

Chlorwasserstoffsäure und **Schwefelsäure** werden in der salpetersauren Auflösung wie gewöhnlich als Chlorsilber (p. 5) und Baryumsulfat (p. 2) bestimmt.

Bestimmung der **Borsäure** als **Borfluorkalium**. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Minerals neutralisirt man mit Ammoniak und fällt die erwärmte Flüssigkeit durch Ammoniumcarbonat in einigem Ueberschuss. Hat sich das Calciumcarbonat vollständig abgesetzt, so filtrirt man dasselbe ab und wäscht mit Wasser aus. Das Filtrat wird auf Zusatz von Kalihydrat (auf 1 Thl. der borsauren Verbindung $1^1/_2$ Thl. Kalihydrat) durch Abdampfen concentrirt, dann soviel Fluorwasserstoffsäure hinzugefügt, dass beim Erwärmen Dämpfe derselben entweichen, und schliesslich im Wasserbade zur Trockne gebracht. Extrahirt man den Rückstand mit einer Auflösung von Kaliumacetat, welche 20 Proc. von letzterem gelöst enthält, so bleibt alles Borfluorkalium ungelöst zurück. Dasselbe wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, zuerst mit der Auflösung von Kaliumacetat so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Chlorcalcium nicht mehr getrübt wird, dann das Kaliumacetat durch Auswaschen mit starkem Alkohol verdrängt.

Das Borfluorkalium wird bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. $2KBFl_4 : B_2O_3 = 252{,}2 : 70$.

Der **Wassergehalt** des Boronatrocalcits wird am Besten auf die Art bestimmt, dass man eine abgewogene Menge desselben mit einer gewogenen Quantität frisch geglühtem Bleioxyd mengt und erhitzt.

Boracit.

Enthält **Magnesiumborat** neben **Chlormagnesium**.

Zur Trennung der **Magnesia** von der **Borsäure** schmilzt man das Mineral mit dem vierfachen Gewicht von Kaliumcarbonat und laugt die Schmelze mit Wasser aus.

Digitized by Google

Die hierbei zurückbleibende Magnesia kann entweder, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, als solche gewogen oder, was vorzuziehen ist, in Magnesiumammoniumphosphat übergeführt werden (p. 3).

Die Borsäure wird im Filtrate wie vorhin, das Chlor in einer besonderen Menge der salpetersauren Lösung als Chlorsilber, bestimmt (p. 5).

Enthält der Boracit Wasser (Stassfurthit), so kann dies, wie bei Boronatrocalcit angegeben, bestimmt werden.

Analyse der Silicate.

Die kieselsauren Verbindungen lassen sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Säuren in zwei Gruppen bringen, und man unterscheidet Silicate, welche durch Säuren zersetzt, und solche, welche durch Säuren nicht aufgeschlossen werden.

Zu der ersteren Gruppe gehören z. B.:

Allophan, Analcim, Botryolith, Brewsterit, Chabasit, Cronstedtit, Datholith, Dioptas, Elaeolith, Gadolinit, Gehlinit, Helvin, Kieselwismutherz, Kieselzinkerz, Lievrit, Meerschaum, Mellinit, Mesotyp, Nephelin, Okenit, Orthit, Pectolith, Wernerit.

Zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten gehören:

Albit, Andalusit, Augit, Axinit, Beryll, Bimsstein, Chlorit, Cyanit, Dialag, Dichroit, Euklas, Feldspath, Kali- und Magnesia-Glimmer, Granat, Karpholit, Labrador, Mangankiesel, Oligoklas, Pechstein, Perlstein, Petalit, Pinit, Serpentin, Sillimanit, Speckstein, Talk, Turmalin, Vesuvian.

Bestimmung der Kieselsäure in durch Säuren zersetzbaren Silicaten.

Zur Zersetzung wendet man gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure, selten Salpetersäure (so z. B. bei bleioxyd- oder silberoxydhaltigen Silicaten) oder concentrirte Schwefelsäure (vorzüglich zur Aufschliessung von Thonerdesilicaten)

Digitized by Google

an. Ehe man indess zur eigentlichen Analyse übergehen kann, ist es nothwendig, das Silicat äusserst fein zu pulvern und nachher zu trocknen. Gewöhnlich kann man letzteres durch Erhitzen der Probe im Luftbade bei 100° C. bewirken. Verliert das Silicat aber bei dieser Temperatur schon gebundenes Wasser, so nimmt man das Trocknen bei niedriger Temperatur oder über concentrirter Schwefelsäure vor.

Man bringt nun eine abgewogene Menge des Pulvers in eine Platin- oder Porzellanschale, befeuchtet dasselbe gleichmässig mit Wasser, so dass ein dicker Brei entsteht, fügt Chlorwasserstoffsäure hinzu und erwärmt im Wasserbade, indem man fortwährend mit dem Glasstabe umrührt. Gewöhnlich scheidet sich die Kieselsäure als Gallerte ab und man kann sich mit Hülfe des Glasstabes leicht überzeugen, ob noch unzersetztes, hartes Mineral vorhanden ist oder nicht. Hierbei ist indess zu berücksichtigen, dass, wenn dem Silicate Gangart (Quarz) oder auch durch Säure nicht zersetzbare Silicate beigemengt sind, der durch Reiben mit dem Glasstabe entstehende kreischende Ton auch hiervon herrühren kann.

Bei der Zersetzung des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure wird der grösste Theil der Kieselsäure ausgeschieden (einige Silicate können sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig lösen), während ein Rest in der Chlorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure verdampft man in allen Fällen die Masse im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand so lange, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht und derselbe vollständig staubig trocken erscheint. Enthält das zu untersuchende Silicat weder Eisenoxyd noch Thonerde, so kann man die im Wasserbade eingetrocknete Masse zweckmässig noch einige Zeit im Luftbade bei etwa 120° C. erhitzen.

In beiden Fällen wird der erkaltete Rückstand, zur Lösung der Oxyde, gleichmässig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und etwa eine halbe Stunde in dem bedeckten

Digitized by Google

Gefässe erwärmt. Dann übergiesst man mit heissem Wasser, rührt einige Zeit um und filtrirt die Kieselsäure ab. Da die Kieselsäure ausserordentlich die Poren des Filters verstopft, so ist es rathsam, dieselbe in der Schale vollständig durch Decantation mit heissem Wasser auszuwaschen und dann den Niederschlag aufs Filter zu spritzen.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält, selbst wenn das Trocknen des Rückstandes bei 120° C. bewirkt wurde, neben den Oxyden, immer noch geringe Mengen von Kieselsäure gelöst. Bei genauen Analysen muss daher das Filtrat nochmals verdampft und der Rückstand wie vorhin behandelt werden.

Nach dem Trocknen des Niederschlages wird die Kieselsäure geglüht und gewogen. Zu diesem Zwecke wickelt man den Niederschlag in das Filter ein und glüht denselben in einem Platintiegel zuerst über der gewöhnlichen Gaslampe, bis das Papier verkohlt ist, dann stark über dem Gebläse. Zeigt sich nach dem Glühen der Inhalt von unverbrannter Papierkohle geschwärzt, so wird das Erhitzen in dem halb zugedeckten Tiegel über der einfachen Gaslampe fortgesetzt, bis der Inhalt rein weiss erscheint. Das Glühen der Kieselsäure über dem Gebläse darf nur in dem gut verschlossenen Tiegel geschehen, indem sonst durch den starken Luftzug leicht bedeutende Mengen der Kieselsäure fortgeführt werden.

In allen Fällen muss man sich überzeugen, ob die erhaltene Kieselsäure rein ist, oder ob dieselbe noch unzersetztes Mineral enthält. Dies geschieht am Einfachsten, indem man einen Theil des Niederschlages mit Fluorwasserstoffsäure oder mit Fluorammonium erhitzt, wobei kein Rückstand bleiben darf[1]). Wird ein Rückstand erhalten, so

---

1) Einzelne Silicate enthalten Titansäure, welche mit der Kieselsäure ausgeschieden wird, vorausgesetzt, dass man den oben erhaltenen Abdampfungsrückstand nicht mit zu viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, in welchem Falle die Titansäure grösstentheils in Auflösung

Digitized by Google

behandelt man den ganzen Niederschlag auf gleiche Art, erwärmt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure und fügt diese Lösung der chlorwasserstoffsauren Auflösung hinzu.

Die Bestimmung der Kieselsäure neben Quarz wurde bereits p. 69 beschrieben.

Gang der Analyse der durch Säuren zersetzbaren Silicate.

Natrolith (Mesotyp).

Silicat von Thonerde, Natron mit Wasser, bisweilen mit kleinen Mengen von Eisenoxyd und Kalk.

Man behandelt das fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral mit Chlorwasserstoffsäure und verfährt genau, wie oben angegeben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man zum Kochen und fügt zur Fällung von Thonerde und Eisenoxyd kohlensäurefreies Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Dann setzt man das Erhitzen in dem bedeckten Gefässe so lange fort, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt den Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd sofort ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht [2]).

---

geht. Zur Bestimmung der Titansäure schmilzt man den nach Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium erhaltenen Rückstand mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt nöthigenfalls ab und fällt die Titansäure durch anhaltendes Kochen des Filtrats, indem man einen Strom von Kohlensäure durchleitet und das verdunstende Wasser ersetzt. Die Titansäure wird mit Wasser ausgewaschen und unter Zusatz von etwas festem Ammoniumcarbonat geglüht. Ist ein Theil der Titansäure in die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes übergegangen, so befindet sich dieselbe in dem durch Ammoniak entstandenen Thonerde- oder Eisenoxydniederschlage. Man schmilzt dann letzteren mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in kaltem Wasser und leitet in das Filtrat, zur Reduction des vorhandenen Eisenoxyds zu Oxydul, Schwefelwasserstoffgas ein. Nach vollendeter Reduction wird in der Flüssigkeit die Titansäure, wie oben angegeben, gefällt.

2) Ein zu starkes Glühen ist bei Gegenwart von Eisenoxyd zu

Digitized by Google

Ist die Menge von Kalk in dem Mesotyp einigermaassen bedeutend, so ist der Thonerdeniederschlag nicht ganz rein. Man säuert dann die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit mit Essigsäure an und neutralisirt die überschüssige Säure mit Ammoniak, so dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Oder man giesst die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch's Filter ab, löst den Niederschlag wieder in Chlorwasserstoffsäure, verdünnt stark mit Wasser und wiederholt die Fällung.

Die gewogene Thonerde enthält alles Eisenoxyd und gewöhnlich noch geringe Mengen von in Lösung gegangener Kieselsäure. Man digerirt den Niederschlag mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss durch Abdampfen und bestimmt das Eisen in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit maassanalytisch (nach p. 59 oder p. 64).

Der Kalk wird in der von Thonerde abfiltrirten Lösung auf Zusatz von Ammoniumoxalat als Calciumoxalat abgeschieden und durch Glühen in Calciumoxyd übergeführt. (p. 1). Je nach der Menge von Kalk kann leicht etwas Alkali in den Niederschlag übergehen. Zur Abscheidung von ganz reinem Calciumoxalat ist es deshalb nöthig, den Niederschlag nach dem Filtriren wieder in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und nochmals zu fällen.

Das Filtrat enthält nunmehr neben den Ammoniaksalzen das Natrium als Chlornatrium. Man verdampft dasselbe in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, entfernt die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen und bestimmt das Chlornatrium, indem man den erhaltenen Rückstand in einen gewogenen Platintiegel bringt und denselben bei aufgelegtem Deckel schwach glüht (p. 13).

Der Wassergehalt des Mesotyps wird ermittelt, indem man das bei 100° C. getrocknete Pulver im Platintiegel bis zum constanten Gewicht glüht. Es ist zweck-

---

vermeiden, da letzteres hierdurch unlöslich und die nachherige Trennung von Thonerde erschwert wird.

Digitized by Google

mässig, hierzu gröbliches Pulver oder kleine Stückchen des Minerals zu verwenden, da feines Pulver leicht durch den Luftzug der Lampe fortgerissen wird.

Prehnit.

Wasserhaltiges Thonerde-Kalksilicat, gewöhnlich mit variirenden Mengen von Eisenoxyd, Manganoxydul und Alkalien.

Die Analyse kann wie die des Natroliths ausgeführt werden, nur ist hierbei eine zweimalige Ausfällung der Thonerde und des Kalks unbedingt erforderlich.

Da der Prehnit gewöhnlich nur geringe Mengen von Manganoxydul enthält (bis 0,3 Proc.), so kann dieses in der von Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium als Schwefelmangan gefällt werden (p. 8).

Das Filtrat von Schwefelmangan wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Die Alkalien bestimmt man in dem Filtrate wie gewöhnlich.

Bei der Wasserbestimmung ist zu berücksichtigen, dass manche, organische Substanzen enthaltende Varietäten des Prehnits sich beim Erhitzen schwärzen und nach und nach weiss brennen. In diesem Falle muss das Wasser durch directe Wägung desselben bestimmt werden (p. 23).

Will man die vorhandenen organischen Materien direct bestimmen, so kann dies nach einer weiter unten angegebenen Methode geschehen, indem man eine gewogene Menge des Minerals mit Kupferoxyd gemengt in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt und die gebildete Kohlensäure wägt.

Datolith.

Wasserhaltiges Kalksilicat mit Calciumborat, bisweilen mit Thonerde und Magnesia.

Man behandelt das fein geriebene und getrocknete

Digitized by Google

Mineral, wie bei Natrolith angegeben, und bestimmt in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit zuerst die Thonerde mit kohlensäurefreiem Ammoniak. Die gefällte Thonerde ist stets borsäurehaltig. Um die Borsäure zu entfernen, übergiesst man den trocknen Niederschlag im Platintiegel mit Fluorwasserstoffsäure oder mengt denselben mit Fluorammonium, fügt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt, wodurch die Borsäure als Borfluorid vollständig verflüchtigt wird. Zur Verjagung der Schwefelsäure setzt man das Erhitzen noch einige Zeit auf Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat fort.

Der Kalk wird in der von Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit als Calciumoxalat abgeschieden (p. 1) und die Magnesia in dem Filtrat als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt (p. 3).

Die Borsäure wird gewöhnlich aus dem Verlust berechnet. Will man dieselbe direct bestimmen, so mengt man eine gewogene Menge des Silicats mit der vierfachen Menge von Kaliumcarbonat und schmilzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, der filtrirte Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und in dem Filtrat Kieselsäure, Thonerde und Kalk durch Ammoniumcarbonat und die letzten Reste von Kieselsäure mit Zinkoxydammoniak abgeschieden. (Siehe p. 98.) Die schliesslich erhaltene, von Kieselsäure, Thonerde und Kalk vollständig befreite Lösung wird mit Fluorwasserstoffsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Behandelt man den Rückstand mit einer 20procentigen Lösung von Kaliumacetat, so bleibt das Bor als Borfluorkalium zurück, welches, wie p. 103 angegeben wurde, als solches bestimmt wird.

Der Wassergehalt des Datoliths wird, wie bei Natrolith angegeben, bestimmt.

Olivin.

Eisenoxyd-Magnesiumsilicat.

Das getrocknete Mineral wird mit Chlorwasserstoffsäure digerirt und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden.

Digitized by Google

Der Rückstand darf indess nur im Wasserbade bis zur staubigen Trockne erhitzt werden, indem beim stärkeren Erhitzen ein Theil des Eisenoxyds nach dem Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat wird zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd mit Salpetersäure oder auf Zusatz von gepulvertem Kaliumchlorat erwärmt und das Eisenoxyd aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt (p. 11).

In der von Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Magnesia durch Natrium-Ammoniumphosphat (p. 3). Enthält der Olivin Thonerde, so repräsentirt der gewogene Eisenniederschlag das Gewicht von Eisenoxyd und Thonerde. Man bestimmt dann in einer besonderen Menge das Eisen maassanalytisch (p. 59 oder 64).

Manche Olivine enthalten geringe Mengen von Kupfer, Zinn, Mangan und Nickel. Ist dies der Fall, so scheidet man die beiden ersteren Metalle in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ab. Ist die Menge der erhaltenen Schwefelmetalle einigermaassen erheblich, so kann man dieselben mit einer Auflösung von Schwefelnatrium digeriren. Das Zinn wird dann in der filtrirten Flüssigkeit nach p. 40 bestimmt und das ungelöst zurückbleibende Schwefelkupfer als solches gewogen.

Bei Gegenwart von Mangan und Nickel fällt man diese in der von Eisenoxyd abfiltrirten Lösung durch einige Tropfen Schwefelammonium und bestimmt die Magnesia im Filtrat.

Behandelt man den Schwefelammonium-Niederschlag auf dem Filter mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser (p. 86), so geht das Mangan in Auflösung, welches wieder als Schwefelmangan gefällt und bestimmt werden kann. Das rückständige Schwefelnickel geht durch Glühen an der Luft in Nickeloxyd über, welches als solches gewogen wird.

Lievrit.

Eisenoxyd-Eisenoxydul-Kalksilicat, gewöhn-

Digitized by Google

lich mit kleinen Mengen von Thonerde und Manganoxydul.

Man zersetzt das Mineral mit Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung ab. (Siehe Olivin p. 110.)

Das Filtrat von Kieselsäure wird zur Oxydation des Eisenoxyduls mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat erwärmt und das Eisenoxyd in der mit Natriumcarbonat neutralisirten Flüssigkeit auf Zusatz von Natriumacetat gefällt (p. 58).

Der Niederschlag enthält neben Eisenoxyd sämmtliche Thonerde und gewöhnlich noch eine geringe Menge von Kieselsäure. Zur Abscheidung der letzteren digerirt man den schwach geglühten und gewogenen Niederschlag mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, dampft den Ueberschuss ab und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser. Die Menge von Thonerde ergibt sich aus der Differenz, wenn man die erhaltene Kieselsäure, sowie die Gesammtmenge des Eisens auf Eisenoxyd berechnet, von dem gefundenen Gewicht in Abzug bringt.

Ist das Eisenoxyd durch zu starkes Glühen in Chlorwasserstoffsäure unlöslich geworden, so bringt man dasselbe durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Auflösung. (Siehe Rotheisenstein p. 64.)

Die von Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man, zur Fällung des Kalks, mit Ammoniumoxalat (p. 1) und scheidet im Filtrat das Mangan, nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak, als Schwefelmangan ab (p. 8).

Zur Bestimmung des Eisenoxyds neben Eisenoxydul kann man ähnlich, wie früher angegeben (Magneteisenstein p. 70), verfahren. Man löst das Mineral im Kohlensäurestrom in Chlorwasserstoffsäure, bringt die Lösung, ohne die Kieselsäure abzufiltriren, auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in der einen Hälfte das Eisenoxydul mit Kaliumbichromat (p. 63) und in dem Rest das Eisenoxyd mit Zinnchlorür (p. 64).

Zersetzt man das Mineral statt mit Chlorwasserstoffsäure mit concentrirter Schwefelsäure, (siehe Chromeisenstein

Digitized by Google

(p. 73.), so kann man nach dem Verdünnen mit Wasser in der einen Hälfte auch das Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmen (p. 59).

Ultramarin.

Bestandtheile: Thonerde, Natron, Kieselsäure und Schwefel, in der Regel mit geringen Mengen Eisenoxyd, Kalk, Kali, Schwefelsäure und Chlor.

Man digerirt das vorher getrocknete Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Kieselsäure nebst Schwefel ausgeschieden wird. Nach vollständiger Zersetzung wird die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden und der Niederschlag von Kieselsäure und Schwefel geglüht, wodurch letzterer verflüchtigt wird.

In der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum (p. 2) und in dem Filtrat den überschüssigen Baryt mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Thonerde wird in der von Baryumsulfat abfiltrirten Lösung durch doppelte Fällung mit Ammoniak bestimmt und die in dem Niederschlage etwa noch vorhandene Kieselsäure nach p. 108 abgeschieden. Da bei Gegenwart von Schwefelsäure diese stets in den Thonerdeniederschlag übergeht, so muss derselbe stark geglüht werden (p. 24), wodurch das etwa vorhandene Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure unlöslich wird; dann schmilzt man zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens den Niederschlag mit Kaliumhydrosulfat und filtrirt die nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser zurückbleibende Kieselsäure ab oder nimmt die Bestimmung des Eisens in einer besonderen Menge der Substanz vor.

Zur Bestimmung des Kalks wird die von Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniumoxalat versetzt und das Calciumoxalat wie p. 1 angegeben, in Carbonat oder Oxyd umgewandelt.

Digitized by Google

Das von dem Kalkniederschlage erhaltene Filtrat wird zur Bestimmung der **Alkalien** zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht und die erhaltenen Sulfate gewogen (p. 24).

Bei Gegenwart von Kali müssen, zur Trennung desselben von Natron, die gewogenen Sulfate vorher in Chloride übergeführt werden (p. 33).

Bestimmung des **Schwefels**. Die Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure kann nach der p. 93 angegebenen Methode ausgeführt werden, oder man fügt zu dem feinen Ultramarinpulver etwas Kaliumchlorat und übergiesst mit Salpetersäure (circa 50 CC.) vom spec. Gewicht 1,36. Die mit einem Uhrglas oder Trichter bedeckte Schale wird im Wasser- oder Sandbade erwärmt und von Zeit zu Zeit etwas Kaliumchlorat zugegeben. Ist die Oxydation vollendet, so versetzt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und dampft im Wasserbade zur Trockne ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Schwefelsäure in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt (p. 2).

Enthält die zu fällende Flüssigkeit noch unzersetztes Kaliumchlorat oder auch Nitrate, so ist das erhaltene Baryumsulfat mit Baryumchlorat oder Nitrat verunreinigt. Das Baryumchlorat lässt sich leicht entfernen, wenn das geglühte Baryumsulfat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt wird (p. 3). Das Baryumnitrat wird durch Chlorwasserstoffsäure indess nur unvollständig entfernt.

Bei Anwendung jener Methode muss man daher Sorge tragen, dass die Nitrate vor der Fällung mit Chlorbaryum vollständig zersetzt sind. Dies lässt sich erreichen, wenn man die salpetersaure Lösung wiederholt auf Zusatz von starker Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockne bringt.

Es muss selbstverständlich bei der Berechnung der Analyse die Menge von Schwefelsäure, welche als solche in der Substanz enthalten ist, von der durch Oxydation

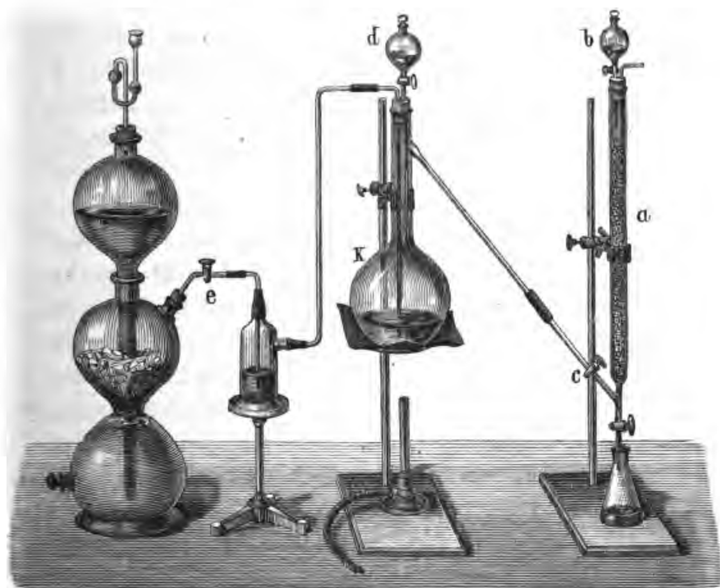
Digitized by Google

der Schwefelverbindung gebildeten in Abzug gebracht werden.

Will man die Menge von Schwefel bestimmen, welche beim Uebergiessen des Ultramarins als Schwefelwasserstoffgas entweicht, so führt man letzteres allein in Schwefelsäure über.

Zur Ausführung dieser Operation benutzt man den in Fig. 12 abgebildeten Apparat [1]). Der ungefähr 500 CC. fassende Siedekolben *K* steht einerseits mit einem Kohlensäureentwickelungs-Apparate und andererseits mit der mit Glasperlen gefüllten Absorptionsröhre *a* in Verbindung.

Fig. 12.



1) Professor Landolt hat diese Methode schon vor einigen Jahren zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas angewandt; dieselbe wurde seitdem auch zur Analyse anderer Schwefelverbindungen, unter Anderem zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen, im hiesigen Laboratorium benutzt.

Digitized by Google

Letztere, welche durch eine Bürette mit seitlichem Zuflussrohr ersetzt werden kann, ist etwa 60 Cm. lang und 2 Cm. weit. Der Scheidetrichter *b* ist mit einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und der Scheidetrichter *d* mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt. Zur Absorption der bei der Zersetzung frei werdenden Bromdämpfe ist die zweite Durchbohrung des auf *a* befestigten Kork- (nicht Gummi-) stopfens mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr versehen (in der Zeichnung nur angedeutet), dessen Ende in einen mit Chlorwasserstoffsäure angefüllten Cylinder eben eintaucht.

Ist der Apparat zusammengesetzt, so bringt man zuerst die gewogene Probe Ultramarin und dann soviel Wasser in den Kolben *K*, dass das zum Einleiten von Kohlensäure bestimmte, rechtwinklig gebogene und bis auf den Boden des Kolbens gehende Glasrohr in dasselbe eintaucht. Dann lässt man aus dem Scheidetrichter *b* tropfenweise Bromlösung in *a* einfliessen, so dass der untere verengte Theil der Röhre gefüllt wird, und öffnet allmählich den Hahn des Trichters *d*. Ist auf weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine Gasentwickelung mehr sichtbar, so wird der Inhalt des Kolbens langsam zum Kochen erhitzt, während man gleichzeitig den Glashahn bei *e* öffnet und einen continuirlichen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit hindurchgehen lässt, bis alles Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben ist. Letzteres wird durch das Brom vollständig in Schwefelsäure übergeführt. In dem Maasse, als dieses stattfindet, wird die in der Absorptionsröhre *a* befindliche Bromlösung entfärbt, welche man in ein unterstehendes Becherglas ablässt, und gleichzeitig durch Oeffnen des Glashahnes des Trichters *b* ersetzt. Damit alles Schwefelwasserstoffgas zu Schwefelsäure oxydirt wird, muss man dafür sorgen, dass die obere Hälfte der im Rohre *a* befindlichen Glasperlen während des ganzen Versuchs mit noch unzersetztem Brom befeuchtet ist, was leicht gelingt, wenn man die Bromlösung fortwährend tropfenweise ausfliessen lässt und gleichzeitig die im unteren Theile der Röhre angesammelte Flüssig-

Digitized by Google

keit ablässt. In keinem Falle darf sich soviel Flüssigkeit in *a* ansammeln, dass dieselbe beim eventuellen Zurücksteigen in *K* gelangen kann. Es ist dies auch schon deshalb zu vermeiden, weil sonst die Kohlensäure nicht im Stande ist, den Druck der in *a* befindlichen Flüssigkeit zu überwinden.

Nach beendigter Zersetzung spült man die Röhre mit Wasser aus, entfernt Brom und Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen und bestimmt die Schwefelsäure wie gewöhnlich mit Chlorbaryum (p. 2).

Der Chlorgehalt des Ultramarins wird in der salpetersauren Auflösung einer besonderen Probe bestimmt.

Eisenfrischschlacke.

Bestandtheile: Eisenoxydul, Eisenoxyd, metallisches Eisen, Manganoxydul, Kupferoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Titansäure.

Man zersetzt die feingepulverte, bei 100° C. getrocknete Schlacke mit Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure, wie bei Natrolith angegeben, ab (p. 107). Bei Anwesenheit von Titansäure geht diese in den Kieselsäureniederschlag über. (Siehe p. 106.)

Die Methode der Analyse ergibt sich aus dem bei der Analyse der Eisenerze Gesagten, weshalb ich hierauf verweise.

Wendet man zur Trennung des Eisens von Mangan Natriumacetat an (p. 58), so kann in dem Filtrat das Mangan statt mit Schwefelammonium auch auf Zusatz von starkem Chlorwasser als Mangansuperoxydhydrat abgeschieden werden, welches durch Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd übergeht und als solches gewogen wird (p. 8)[1].

---

1) Die Oxydation von Mangan durch Chlor oder Brom gelingt bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht vollständig, weshalb das Eisen nicht nach der p. 56 angegebenen Methode durch Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat abgeschieden werden kann.

Digitized by Google

Zu diesem Zwecke concentrirt man das von Eisenoxydacetat erhaltene Filtrat durch Eindampfen und fügt zu der kochenden Flüssigkeit Chlorwasser, bis dieselbe stark darnach riecht. Die Oxydation ist vollendet, wenn die über dem ausgeschiedenen braunschwarzen Niederschlage von Mangansuperoxyd stehende Flüssigkeit von etwas gebildeter Uebermangansäure roth erscheint. Man fügt dann einige Tropfen Alkohol hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis die Flüssigkeit farblos ist.

Das Chlorwasser kann auch durch Brom ersetzt werden, von welchem man einige Tropfen zu der auf ungefähr 50° C. erwärmten Flüssigkeit hinzufügt. Man erwärmt so lange, bis der Ueberschuss von Brom verjagt, d. h. die Flüssigkeit farblos geworden ist und filtrirt das Mangansuperoxydhydrat ab, welches zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser (1 Vol. Chlorwasserstoffsäure und 99 Vol. Wasser), dann mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen wird.

Kalk und Magnesia werden in der von Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit, wie gewöhnlich, bestimmt.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Oxyd verwendet man eine besondere Menge, welche man am Besten durch concentrirte Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre zersetzt (p. 75). Bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung der Schlacke ist, wenn das vorhandene Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt werden soll, das p. 63 Gesagte zu beachten. In diesem Falle ist es jedenfalls zweckmässiger, das Eisenoxydul mit Kaliumbichromat zu bestimmen (p. 63).

Enthält die Schlacke metallisches Eisen, so bringt man zur Bestimmung desselben circa 5 Grm. in eine kleine Platinschale und übergiesst mit einer Auflösung von krystallisirtem Kupfersulfat. Es wird hierdurch eine dem Eisen entsprechende Menge von metallischem Kupfer ausgeschieden [1]). Nach längerem Stehen und häufigem Umrühren

1) $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$.

Digitized by Google

wird das Kupfer nebst unzersetzter Schlacke abfiltrirt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und der Rückstand zur Lösung des Kupfers mit Salpetersäure digerirt. Man entfernt die Salpetersäure durch Abdampfen und fällt in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten wässerigen Lösung des Rückstandes das Kupfer als Schwefelkupfer.

Enthält die Schlacke an und für sich Kupfer, so ist die entsprechende Menge Schwefelkupfer in Abzug zu bringen.

Es ist selbstverständlich, dass bei Gegenwart von metallischem Eisen, welches beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure als Eisenchlorür in Lösung geht, die Menge des letzteren bei Berechnung des direct bestimmten Eisenoxyduls berücksichtigt werden muss.

Die Bestimmung von Phosphorsäure und Schwefelsäure geschieht am Besten durch Schmelzen von besonderen Mengen Schlacke mit Natriumcarbonat, resp. Natriumcarbonat und Kieselsäure. (Siehe p. 67 und 68.)

Kupfer- und Bleischlacken.

Bestandtheile: Eisenoxydul, Thonerde, Manganoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, Baryt, Kalk, Magnesia, Alkalien, Kieselsäure, Schwefelsäure und Schwefel [1]).

Die fein gepulverte und bei 100° C. getrocknete Schlacke wird mit Salpetersäure zersetzt und die Kieselsäure, welche bei Anwesenheit von Baryt mit Baryumsulfat verunreinigt ist, wie p. 104 angegeben, abgeschieden. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, erwärmt man den gewogenen Niederschlag mit Fluorwasserstoffsäure oder mengt mit Fluorammonium (p. 106) und bestimmt das Gewicht des Rück-

---

1) Ausserdem können in diesen Schlacken enthalten sein: Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Kobalt, Nickel etc. In Betreff der Bestimmung dieser Körper verweise ich auf die Analyse von Weichblei und Schwarzkupfer.

Digitized by Google

standes[1]). Die Kieselsäure ergibt sich dann aus der Differenz.

Bei einiger Menge von Bleioxyd kann sich mit der Kieselsäure auch Chlorblei krystallinisch ausscheiden, welches durch Auswaschen mit Wasser nur langsam in Auflösung geht. In diesem Falle wird die rückständige Kieselsäure wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann erst aufs Filter gebracht.

Das Filtrat wird zur Bestimmung des Bleis auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur Verjagung der Chlorwasserstoffsäure eingedampft und das Bleisulfat nach p. 35 bestimmt. Bei einiger Menge von Eisen geht beim Eindampfen leicht etwas Eisenoxyd in den Bleiniederschlag über. Es ist daher meist vorzuziehen, das Abdampfen nur bis zur Verjagung der grössten Menge von Chlorwasserstoffsäure zu bewirken, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak zu versetzen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und diesen wieder in verdünnter Schwefelsäure zu lösen. Zur vollständigen Fällung des Bleisulfats fügt man $^1/_3$ Volumen Alkohol hinzu.

Das Kupfer wird in der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verjagung des Alkohols, mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelkupfer bestimmt (p. 34). Bei Anwesenheit von Antimon oder Arsen muss jenes vorher mit Schwefelnatrium digerirt werden, wodurch letztere in Auflösung gehen (p. 72).

Hat man nach Ausscheidung des Kupfers in dem Filtrate das Schwefelwasserstoffgas verjagt und das Eisenoxydul auf Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat in Oxyd übergeführt, so wird die Analyse nach den p. 56 angegebenen Methoden weiter ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass man hier die geringe Menge von Mangan zweckmässiger durch Chlor oder Brom fällt. (Siehe p. 117.)

Sind in der Schlacke Alkalien enthalten, so werden diese am Besten in einer besonderen Probe bestimmt. Man

1) Der Rückstand ist noch qualitativ zu prüfen.

Digitized by Google

fällt dann die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und das Filtrat mit Schwefelammonium und Ammoniumoxalat. In der hiervon filtrirten Flüssigkeit zersetzt man das überschüssige Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure, filtrirt nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs den ausgeschiedenen Schwefel ab und verdampft auf Zusatz von Oxalsäure oder Ammoniumoxalat zur Trockne. Der Rückstand wird schwach geglüht und mit Wasser extrahirt (p. 32). Die Alkalien werden in der von Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit als Sulfate bestimmt. In Betreff der Trennung des Kaliumsulfats von Natriumsulfat siehe p. 33.

Entwickelt die Schlacke auf Zusatz einer verdünnten Säure Schwefelwasserstoffgas, so wird der Schwefel nach der p. 115 angegebenen Methode bestimmt.

Die Bestimmung der Schwefelsäure wird in einer besonderen Probe vorgenommen.

Thon[1]).

Wasserhaltiges Thonerdesilicat, stets mit variirenden Mengen von Eisenoxyd (auch Oxydul), Kalk, Magnesia (oft auch als Carbonate vorhanden), Alkalien, organischen Stoffen und Quarzsand.

Die Thone sind durch Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig zersetzbar, können aber in der Regel durch Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat aufgeschlossen werden[2]). Zu diesem Zwecke übergiesst man die fein gepulverte und bei

1) In Betreff der mechanischen Analyse des Thons verweise ich auf Fresenius' Abhandlung „Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone". Journ. f. pract. Chem. 57, p. 65. Der von Fr. Schulze angegebene Schlämmapparat ist ebenfalls im Journ. f. pract. Chem. 47, p. 241 beschrieben.

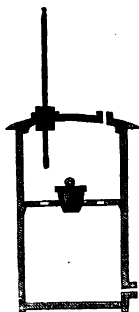
2) Nimmt man das Erhitzen mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren vor (siehe p. 75), so lassen sich alle Thonerdesilicate zersetzen. Will man dieses Verfahren nicht anwenden und ist der Thon durch Kochen mit Schwefelsäurehydrat nicht vollständig aufschliessbar, so kann derselbe auch durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzt werden. (Siehe p. 123.) Die Alkalien bestimmt

Digitized by Google

100° C. getrocknete Probe in einer Platinschale mit einem Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat (gleiche Volumen concentrirte Schwefelsäure und Wasser) und erhitzt zum Kochen, was man so lange fortsetzt, bis sämmtliche Schwefelsäure verjagt ist. Diese Operation wird nach dem Erkalten nochmals wiederholt und schliesslich der Rückstand in Wasser auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen gelöst.

Die Zersetzung der Thone mit Schwefelsäure gelingt auch sehr gut, wenn man dieselben im fein zerriebenen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei zusammenrührt und die Aufschliessung bei 300° C. in einem Luftbade von Porzellan bewirkt (Figur 13). Nach 3—4 Stunden ist die Zersetzung gewöhnlich vollendet. Die Masse darf dann, mit einem Glasstabe gerieben, kein Knirschen erzeugen. Bei Gegenwart von Sand wird dies zwar immer in geringem Maasse stattfinden; bei bedeutendem Knirschen wird der Rückstand nochmals mit Schwefelsäure befeuchtet und bis zur Verjagung derselben digerirt.

Fig. 13.



Die in Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückbleibende Kieselsäure wird nach dem Auswaschen mit Wasser geglüht und gewogen; durch nachheriges Kochen mit einer Auflösung von Natriumcarbonat lässt sich die Menge von Quarzsand neben Kieselsäure ermitteln (p. 69). Der resultirende Quarz kann noch auf einen Gehalt an unzersetzten Silicaten, z. B. Feldspath etc. geprüft werden.

Thonerde und Kalk werden wie bei Natrolith (p. 107), die Magnesia und Alkalien wie p. 32 angegeben, von einander getrennt.

---

man dann in einer besonderen Probe durch Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium (p. 124).

Digitized by Google

Ist der zu untersuchende Thon **eisenhaltig**, so wird das Eisenoxydul oder Oxyd zweckmässig in einer besonderen Portion maassanalytisch bestimmt (p. 75) und die entsprechende Menge Eisenoxyd von dem Gewicht der Thonerde in Abzug gebracht.

Bei Gegenwart von **Erdcarbonaten** bestimmt man die Kohlensäure nach p. 20.

Vorausgesetzt, dass der Thon weder organische Stoffe noch Eisenoxydul enthält, kann das Wasser durch Glühen einer abgewogenen Probe im Platintiegel bestimmt werden, eventuel ermittelt man den Wassergehalt durch directe Bestimmung (p. 23), wo dann der Glühverlust annähernd die Menge von Wasser und organischer Substanz repräsentirt.

Sind Erdcarbonate vorhanden, so ist diese Art der Bestimmung nicht anwendbar, indem dann gleichzeitig Kohlensäure entweicht.

Bestimmung der Kieselsäure in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten.

Mengt man ein Silicat mit Natrium- oder Kaliumcarbonat und schmilzt, so entsteht durch Aufnahme von Alkali ein durch Säuren zersetzbares Silicat. Das Schmelzen des Silicats mit kohlensaurem Alkali hat also nur den Zweck, dem ersteren einen Theil der Kieselsäure zu entziehen und dasselbe in ein durch Säuren zersetzbares Silicat überzuführen.

Um die Zersetzung eines Silicats nach dieser Methode auszuführen, mengt man die fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Substanz in einem Platintiegel mit Hülfe eines Platinspatels oder Glasstabes mit dem vier- bis fünffachen Gewichte eines Gemisches von Natrium- und Kaliumcarbonat (5 : 7) und schmilzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und die Masse ruhig fliesst. Bedient man sich hierzu des einfachen Bunsen'schen Brenners, so nimmt die Zersetzung etwa eine halbe Stunde in Anspruch, während bei Anwendung der Gebläselampe dieselbe in kürzerer Zeit (etwa 10 Minuten) ausgeführt werden kann. Hat man eine Platin-

Digitized by Google

schale zur Verfügung, so giesst man den flüssigen Inhalt des Tiegels in dieselbe aus, oder man stellt den Tiegel auf eine kalte Eisenplatte, wodurch sich nach dem Erkalten der Inhalt des Tiegels, durch Zusammendrücken der Wände desselben, leicht ablösen lässt. Die Schmelze übergiesst man in einem Becherglase mit der 20—30fachen Menge Wasser und weicht dieselbe durch Erwärmen im Wasserbade auf. Dann fügt man nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzu, so lange noch eine Zersetzung wahrzunehmen ist, und spült den Inhalt des Tiegels ebenfalls mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu der Hauptlösung. Findet nach weiterem Zusatz von Säure kein Aufbrausen mehr statt, so wird die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, wodurch die letzten Reste des Silicats zersetzt werden und die absorbirte Kohlensäure ausgetrieben wird. Um nun die in chlorwasserstoffsaure Lösung übergegangene Kieselsäure abzuscheiden [1]), wird die Flüssigkeit in einer Platin- oder Porzellanschale verdampft und der Rückstand im Wasserbade oder im Luftbade bei 120° C. erhitzt, bis derselbe staubig trocken erscheint. Im Uebrigen verfährt man, wie p. 105 angegeben wurde. Um sicher zu sein, dass die vorhandenen Oxyde vollständig in Lösung gehen, ist es rathsam, die nach dem Behandeln des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser in der Schale zurückbleibende Kieselsäure noch einige Male mit erwärmter Chlorwasserstoffsäure auszuziehen und dann erst aufs Filter zu bringen.

Die durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig gereinigte Kieselsäure wird nach dem Trocknen geglüht und gewogen (p. 106).

Bestimmung der Alkalien in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten.

Bei der Aufschliessung eines Silicates mit Alkalicarbo-

1) Unter Umständen kann die Kieselsäure auch in der angewandten Säure ganz gelöst bleiben, besonders bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkalicarbonat, oder auch dann, wenn nur wenig Kieselsäure vorhanden ist.

Digitized by Google

nat ist die Bestimmung der in dem Silicat enthaltenen Alkalien natürlicherweise ausgeschlossen, und man muss hier ein anderes Zersetzungsmittel in Anwendung bringen. Man wendet entweder ein Gemisch von Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure oder reine Fluorwasserstoffsäure oder auch Fluorammonium an [1]).

Erwärmt man ein Silicat mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium, so bildet sich flüchtiges Siliciumfluorid, die Oxyde bleiben als Fluorverbindungen im Rückstand, und gehen durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure, unter Verflüchtigung von Fluorwasserstoffsäure als Chloride in Auflösung.

Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure. Man übergiesst das fein gepulverte und getrocknete Silicat in einer Platinschale mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure oder besser mit einem Gemisch von Schwefelsäurehydrat (gleiche Theile concentrirte Schwefelsäure und Wasser) und concentrirter Fluorwasserstoffsäure (1 Thl. Schwefelsäurehydrat mit 2—3 Thln. Fluorwasserstoffsäure) und erwärmt bis fast zum Sieden. Ist die Zersetzung vollendet [2]), so verdampft man zur Trockne und erhitzt bis zur vollständigen Verjagung der Schwefelsäure, wobei indess die Temperatur nicht zu sehr gesteigert werden darf, weil hierdurch einzelne Oxyde (Thonerde, Eisenoxyd) nur sehr schwer in Auflösung gehen.

Nach dem Erkalten erwärmt man den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und setzt das Erhitzen unter Hinzufügung von Wasser noch einige Zeit hindurch fort. Bleibt hierbei ein Theil ungelöst, so kann derselbe noch von unzersetzter Substanz, bei Gegenwart von Baryt aber auch von Baryumsulfat herrühren. Der Rückstand ist dann qualitativ zu prüfen und muss eventuel das Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure wiederholt werden.

---

1) Ich will hier gleich bemerken, dass das Aufschliessen der Silicate mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium durch vorheriges Glühen sehr erleichtert wird.

2) Die meisten Silicate werden hierbei sehr rasch zersetzt und ist die Zersetzung schon nach etwa 5—10 Minuten vollständig.

Digitized by Google

Zersetzung mit Fluorammonium. Die Anwendung des Fluorammoniums zur Zersetzung der Silicate hat vor der Fluorwasserstoffsäure wesentliche Vorzüge, indem dasselbe leichter rein darstellbar ist und auch einzelne Silicate, welche durch Fluorwasserstoffsäure nur langsam angegriffen, durch Glühen mit Fluorammonium leicht zerlegt werden.

Man mengt das fein gepulverte, trockne Silicat in einem Platintiegel mit der sieben- bis achtfachen Menge von Fluorammonium, befeuchtet die Masse mit etwas Wasser und erwärmt im Wasserbade, bis dieselbe vollständig trocken geworden ist. Dann setzt man das Erhitzen über der gewöhnlichen Bunsen'schen Lampe fort, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Zur Zersetzung der Fluormetalle fügt man zu dem Rückstand concentrirte Schwefelsäure, entfernt den Ueberschuss durch schwaches Glühen und löst in Chlorwasserstoffsäure.

Die chlorwasserstoffsaure Lösung enthält sämmtliche vorhandenen Oxyde, und aus dem Folgenden wird sich das Verfahren zur Abscheidung der Alkalien ergeben.

Feldspath.

Kalium-Natrium-Aluminiumsilicat mit Eisenoxyd, Kalk und Magnesia.

Zur Bestimmung von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia wird das fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral mit dem vier- bis fünffachen Gewicht von Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure genau, wie p. 123 angegeben, bestimmt.

In dem Filtrat von Kieselsäure wird die Thonerde durch zweimalige Fällung mit kohlensäurefreiem Ammoniak (siehe Natrolith p. 107) von Kalk und Magnesia getrennt. Bei Gegenwart von Eisenoxyd kann dies nach dem Auflösen des geglühten Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure oder nach stattgehabtem Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat maassanalytisch bestimmt werden. Ist die Menge von Eisenoxyd

Digitized by Google

ziemlich bedeutend, so bestimmt man dasselbe besser in einer besonderen Probe der Substanz.

Die nach dem Auflösen des geglühten Thonerdeniederschlages in Chlorwasserstoffsäure zurückbleibende Kieselsäure muss von dem Gewicht desselben in Abzug resp. der gefundenen Kieselsäure hinzuaddirt werden.

Kalk und Magnesia werden in der von Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniumoxalat resp. Phosphorsalzlösung (p. 19) abgeschieden.

Bestimmung der Alkalien. Man zersetzt das Mineral mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammmonium und verfährt wie oben angegeben. In der erhaltenen chlorwasserstoffsauren Lösung fällt man die Thonerde durch Ammoniak und in dem Filtrat den Kalk mit Ammoniumoxalat. Das Filtrat von Calciumoxalat versetzt man zur Entfernung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum und schlägt zur Trennung der Magnesia von den Alkalien das p. 32 beschriebene Verfahren an.

Die Bestimmung von Kali neben Natron wird mit Platinchlorid ausgeführt (p. 29).

Glas [1]).

Bestandtheile: Kali, Natron, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

Bei farbigen Gläsern ist auf die verschiedenen färbenden Metalloxyde Rücksicht zu nehmen. Enthält das Glas nur Kali, Natron, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Kieselsäure, so kann die Analyse desselben wie die des Feldspathes ausgeführt werden.

Bei Anwesenheit von reducirbaren Oxyden (z. B. Bleioxyd, Zinnoxyd) fügt man zur Aufschliessung dem Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat etwas Salpeter hinzu.

Enthält das zu untersuchende Glas Bleisilicat, so muss die Kieselsäure, zur Entfernung des Chlorbleis wiederholt

1) Die Analyse von Porzellan oder Kaolin kann nach derselben Methode ausgeführt werden. (Siehe auch Analyse des Thons p. 121.)

Digitized by Google

mit Wasser ausgekocht werden. Das Blei wird in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei abgeschieden und bestimmt (p. 17).

Die von Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit wird nach der Verjagung von Schwefelwasserstoff und Oxydation mit Salpetersäure zur Bestimmung der übrigen Oxyde benutzt.

Bei Gegenwart von Zinn ist es nothwendig, die gewogene Kieselsäure mit Schwefelammonium zu digeriren und das Zinnsulfid im Filtrat, wie p. 41 angegeben, abzuscheiden und zu bestimmen. Das Filtrat von Kieselsäure ist ebenfalls auf einen Gehalt an Zinn, durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, zu prüfen resp. das gefällte Schwefelzinn zu bestimmen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei digerirt man den durch Schwefelwasserstoffgas gefällten Niederschlag mit Schwefelammonium, bestimmt das zurückbleibende Schwefelblei als solches und zersetzt das Filtrat auf Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure (p. 41).

Bei Gegenwart von Mangan fällt man die Thonerde statt mit Ammoniak, nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat, auf Zusatz von Natriumacetat, und scheidet in dem Filtrat das Mangan durch Chlorwasser oder Brom aus (p. 117).

Ist Mangan neben Kobalt vorhanden, so wird letzteres ebenfalls durch Chlor oder Brom als Sesquioxyd gefällt.

In diesem Falle scheidet man beide Metalle, in der von Thonerde abfiltrirten Lösung, auf Zusatz von Schwefelammonium als Schwefelmetalle aus, löst letztere in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure und fällt das Kobalt als Kalium-Kobaltnitrit (p. 10). In dem erhaltenen Filtrat wird das Mangan als Carbonat gefällt (p. 8).

Enthält das Glas Zinkoxyd, so wird die Thonerde ebenfalls durch Natriumacetat ausgeschieden und das Zink im Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas gefällt (p. 91).

Schwefelsäure kann in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum und der Ueberschuss

Digitized by Google

von Baryt im Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden.

Bei der Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser (z. B. Beinglas) fällt man nach Abscheidung der Kieselsäure die Phosphorsäure mit metallischem Zinn und bestimmt in dem Filtrate die übrigen Oxyde.

Pistazit.

Silicat von Thonerde, Eisenoxyd und Kalk, neben Eisenoxydul (Manganoxydul), Magnesia, Kali, Natron und Wasser.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und Oxyde, mit Ausnahme der Alkalien, wird das feingepulverte und getrocknete Mineral mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure, wie p. 123 angegeben wurde, bestimmt.

Das Filtrat von Kieselsäure erhitzt man zur Oxydation des vorhandenen Eisenoxyduls mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat und trennt Eisenoxyd und Thonerde von Mangan und alkalischen Erden, nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat, durch Kochen mit Natriumacetat (p. 58).

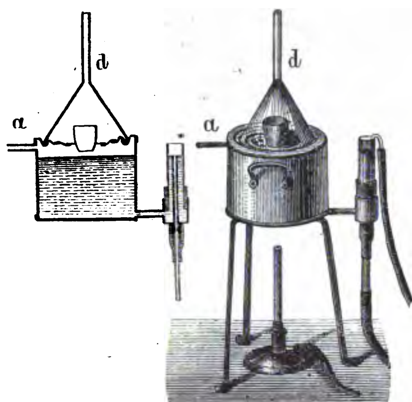
In der von Eisenoxyd-Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit wird das Mangan durch Chlor oder Brom abgeschieden (p. 117) und in dem Filtrat Kalk und Magnesia wie gewöhnlich bestimmt.

Eisenoxyd und Eisenoxydul lassen sich sehr gut in einer besonderen, durch Schwefelsäure im Glasrohr zersetzten Probe (p. 75) maassanalytisch bestimmen (p: 59 und 64). Die Gesammtmenge von Eisen, auf Eisenoxyd berechnet, wird von dem gewogenen Thonerde-Eisenoxydniederschlag in Abzug gebracht.

Cooke nimmt, um eine Oxydation des Eisenoxyduls zu verhüten, die Zersetzung des Minerals in einer Atmosphäre von Kohlensäure resp. Wasserdampf vor. Man kann sich hierzu eines Wasserbades mit constantem Niveau bedienen (Fig. 14 u. 15), an dessen oberem Ende die Röhre *a* angebracht ist, welche mit einem Kipp'schen Apparat, zur Entwickelung von Kohlensäure, in Verbindung steht.

Digitized by Google

Fig. 14 u. 15.



Um den Glastrichter *d* aufsetzen zu können, ist der Deckelrand des Wasserbades mit einer vertieften Rinne versehen. Werden nun in dem den Platintiegel tragenden Deckelring eine Anzahl Löcher angebracht, so wird beim Kochen des das Bad fast füllenden Wassers immer so viel durch die Löcher des Deckelrings dringen, dass die vertiefte Rinne stets mit Wasser angefüllt ist, wodurch das Eintreten von Luft zwischen Rinne und Trichterrand verhindert wird.

Man stellt nun durch einen Vorversuch die Minimalmenge von Fluorwasserstoffsäure fest, welcher man Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,5 hinzufügen muss, um das Mineral zu zersetzen, bringt die fein gepulverte Probe (etwa 0,5 Grm.) in einen Platintiegel und übergiesst mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure, indem man mit einem Platinspatel umrührt. Dann setzt man die Schale auf den durchlöcherten Deckelring des Wasserbades, setzt den Trichter auf und füllt die Rinne mit Wasser, indem man gleichzeitig die Luft in dem Trichter durch einen Strom von Kohlensäure verdrängt. Das Einleiten von Kohlensäure setzt man so lange fort, bis das zum Sieden gebrachte Wasser des Bades den Trichter mit Wasserdampf füllt. Nach beendigter Zersetzung unterbricht man das Erhitzen des Wasserbades, leitet wieder Kohlensäuregas ein und lässt einen continuirlichen Strom kalten Wassers durch das Wasserbad hindurchfliessen, wodurch das Erkalten des Platintiegels beschleunigt wird.

Unter Umständen kann es vorkommen, dass der In-

Digitized by Google

halt des Tiegels während der Zersetzung fest zusammenbackt und die weitere Einwirkung der Säure verhindert wird. In diesem Falle entfernt man die Lampe unter dem Wasserbade, füllt den Trichter mit Kohlensäure und rührt mittels eines durch die Trichterröhre geführten starken Platindrahts den Inhalt des Tiegels um. Hat man die an dem Draht anhängende Masse in den Tiegel zurückgespritzt, so wird der Kohlensäurestrom unterbrochen und das Erhitzen des Wasserbades fortgesetzt.

Wenn man das vorhandene Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmen will, muss man sich vorher überzeugen, ob die angewandte Fluorwasserstoffsäure nicht Substanzen enthält, welche ebenfalls auf Chamäleon zersetzend einwirken und eventuel die anzuwendende Säure vorher reinigen.

Die Bestimmung der Alkalien im Pistazit wird, wie bei Feldspath angegeben (p. 126), ausgeführt.

Der Wassergehalt wird am Genauesten direct bestimmt (p. 23).

Hohofenschlacken, Kupolofenschlacken oder Bessemerschlacken.

Bestandtheile: Eisenoxydul und Oxyd (unter Umständen auch metallisches Eisen), Manganoxydul, Thonerde, Kupfer, Blei, Zink, Kalk, Magnesia (Alkalien), Kieselsäure, Titansäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Schwefel (als Schwefelcalcium).

Die feingepulverte Schlacke wird nach dem Trocknen, falls dieselbe nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar ist, mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure, wie beim Natrolith angegeben, abgeschieden. Bei Gegenwart von Titansäure verwendet man zur Lösung des Rückstandes einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und prüft die Kieselsäure, wie p. 106 angeführt.

Das vom Kieselsäureniederschlag erhaltene Filtrat wird bei Gegenwart von Blei oder Kupfer, nach vorheriger Reduction des Eisenoxyds mit schwefeliger Säure (p. 71),

Digitized by Google

durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Sind beide Metalle vorhanden, so wird der Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst und das Blei von Kupfer durch Schwefelsäure getrennt. (Siehe Messing p. 35.) Befindet sich nur eins von den beiden Metallen in Lösung, so kann der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt werden.

Zur Oxydation des Eisenoxyduls wird das durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat erwärmt und Eisenoxyd und Thonerde mit Natriumacetat gefällt (p. 58). Der Niederschlag ist sowohl auf Kieselsäure als Titansäure zu prüfen (p. 67 und p. 106).

In dem erhaltenen Filtrat fällt man, nach Hinzufügen von etwas Essigsäure, das Zink mit Schwefelwasserstoff und scheidet das Mangan, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, durch Chlor oder Brom ab (p. 117).

In der von Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit werden Kalk und Magnesia wie gewöhnlich bestimmt (p. 58).

Eisenoxydul neben Oxyd bestimmt man nach einer der bei Pistazit (p. 129) oder Magneteisenstein (p. 70) angegebenen Methoden.

In der Schlacke vorhandenes metallisches Eisen wird nach p. 118 bestimmt.

Zur Bestimmung der Alkalien zersetzt man eine neue Menge der Schlacke mit Fluorammonium (p. 125), fällt die erhaltene chlorwasserstoffsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff und verfährt überhaupt, wie bei der Analyse der Kupfer- und Bleischlacken angegeben wurde (p. 120).

Bei Gegenwart von Schwefelcalcium bestimmt man den Schwefel durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs mittels salzsaurer Bromlösung (p. 115).

Schwefelsäure und Phosphorsäure werden, wie bei Rotheisenstein (p. 67) angegeben, bestimmt.

Turmalin.

Bestandtheile: Eisenoxyd und Oxydul, Mangan-

Digitized by Google

oxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Lithion, Kieselsäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure (Phosphorsäure) und Wasser.

Bestimmung der Kieselsäure und Borsäure. Man schmilzt das fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral mit dem vierfachen Gewicht von Kaliumcarbonat, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt das Ungelöste ab und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser vollständig aus. Das Filtrat enthält alle Borsäure nebst einem Theil der Thonerde und Kieselsäure. Diese werden durch Ammoniumcarbonat resp. Zinkoxydammoniak gefällt. (Siehe p. 98.) Die von Thonerde und Kieselsäure vollständig befreite Flüssigkeit wird mit Fluorwasserstoffsäure übersättigt und die Borsäure als Borfluorkalium bestimmt. (Siehe Bestimmung der Borsäure im Boronatrocalcit p. 103.)

Zur Bestimmung der Kieselsäure wird sowohl der nach dem Schmelzen mit Kaliumcarbonat in Wasser unlösliche Rückstand als auch der durch Ammoniumcarbonat und Zinkoxydammoniak entstandene Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Kieselsäure, wie beim Natrolith angegeben, bestimmt (p. 107).

Die Oxyde werden am Besten in einer besonderen Portion bestimmt, welche mit einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen wird. Die Analyse kann wie die des Pistazits ausgeführt werden (p. 129). Zur Trennung von Kali, Natron und Lithion wird die bei Psilomelan (p. 85) beschriebene Methode angewandt.

Enthält der Turmalin Phosphorsäure, so geht diese in den Eisenoxyd-Thonerdeniederschlag über. Dieselbe wird zweckmässig in einer besonderen Menge (nach p. 67) oder in dem gewogenen Niederschlage selbst bestimmt (Siehe Analyse der Mineralwasser) und von dem obigen Niederschlage in Abzug gebracht.

Das Fluor wird gewöhnlich aus der Differenz berechnet. Eine Methode zur directen Bestimmung desselben ist p. 97 beschrieben. Der schliesslich auf Zusatz von Chlor-

Digitized by Google

calcium entstehende Niederschlag ist bei Anwesenheit von Borsäure ein Gemenge von Fluorcalcium, Calciumcarbonat und Calciumborat, welch letzteres beim Behandeln des Niederschlages mit Essigsäure mit dem Calciumcarbonat in Auflösung geht.

Der Wassergehalt wird nach p. 23 ermittelt, wobei man statt der Glasröhre zweckmässiger ein Porzellanrohr anwendet.

Zirkon.

Zirkonerde, Eisenoxyd, Kalk und Kieselsäure.

Das Mineral ist nur schwer durch Säuren oder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzbar. Die Zersetzung gelingt indess leicht durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium, und verfährt man genau wie bei der Analyse des Chromeisensteins (p. 73). Nach der Zersetzung dampft man auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ab und fällt die Zirkonerde mit Ammoniak, welche nach dem Auswaschen geglüht und als ZrO_2 gewogen wird. Man befolgt hierbei dieselben Vorsichtsmaassregeln, wie sie bei der Bestimmung der Thonerde angegeben wurden (p. 23). Enthält der Zirkon Eisenoxyd, so geht dieses in den Zirkonerde-Niederschlag über. In diesem Falle versetzt man die Auflösung mit einer genügenden Menge Weinsäure, so dass durch Ammoniak weder Eisenoxyd noch Zirkonsäure gefällt wird, und fällt das Eisen mit Schwefelammonium. Das Schwefeleisen wird, wie p. 75 angegeben, filtrirt und schliesslich in Eisenoxyd übergeführt.

Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Zirkonerde in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zerstörung der Weinsäure geglüht. Das Verbrennen der Kohle wird wesentlich erleichtert, wenn man den Rückstand mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat befeuchtet und nun schwach erhitzt. Die letzten Reste der Kohle lassen sich leicht vollständig oxydiren, wenn schliesslich die Operation mit einer kleinen Menge von Ammoniumnitrat wiederholt wird. Sind ausser den

Digitized by Google

von der Aufschliessung herrührenden, Alkalien keine weiteren Oxyde vorhanden (Kalk etc.), so kocht man den Rückstand wiederholt mit Wasser aus und bestimmt die rückständige Zirkonsäure. Im anderen Falle erhitzt man den Rückstand mit Fluorammonium und fällt die wie oben erhaltene chlorwasserstoffsaure Lösung mit Ammoniak. Der Kalk wird dann in der von Zirkonsäure abfiltrirten Flüssigkeit als Calciumoxalat gefällt.

Zur Bestimmung der Kieselsäure muss man eine neue Menge mit Natrium-Kaliumcarbonat aufschliessen. Die Schmelze wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Kieselsäure, wie p. 123 angegeben, abgeschieden und bestimmt.

Schwefelkies.

Bestandtheile: Schwefel und Eisen, gewöhnlich neben geringen Mengen von Arsen, Antimon, Gold, Kupfer, Nickel (Kobalt, Mangan), Kalk, Magnesia und Quarz.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Analyse von Schwefelkies nur um die Bestimmung des Schwefels, dessen Oxydation zu Schwefelsäure entweder mit rauchender Salpetersäure (p. 93) oder Kaliumchlorat und Salpetersäure geschehen kann (p. 114).

Ein sehr geeignetes Oxydationsmittel für den Schwefelkies bildet auch die Auflösung von Brom in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und es gelingt leicht durch Erwärmen des feingepulverten Kieses mit Bromlösung den Schwefel in kurzer Zeit in Schwefelsäure überzuführen. Man lässt zuerst die Bromlösung einige Zeit in der Kälte einwirken und erwärmt nachher schwach, so dass die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des etwa ausgeschiedenen Schwefels steigt. Ist der Schwefel einmal zu einer Kugel zusammengeschmolzen, so erfordert die Ueberführung in Schwefelsäure einen grossen Aufwand an Zeit. Nach beendigter Oxydation wird die Flüssigkeit zur Entfernung von Brom, sowie von Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure

Digitized by Google

verdampft und die Schwefelsäure im Filtrate als Baryumsulfat bestimmt (p. 2).

Oft zieht man vor, den Schwefelkies durch Schmelzen mit einem Sauerstoff abgebenden Körper zu oxydiren und wandte hierzu meistens eine Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat an. Bei Befolgung dieser Methode erhält man indess weniger genaue Resultate, was vorzüglich seinen Grund in der Verunreinigung des erhaltenen Baryumsulfats mit Baryumnitrat hat, welches Salz sich schwer durch Auswaschen mit heissem Wasser oder nachheriges Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig entfernen lässt. Die Methode liefert indess gute Resultate, wenn das Kaliumnitrat durch Kaliumchlorat ersetzt wird [1]). Man mengt die fein gepulverte Substanz in einem Platintiegel mit dem zehnfachen Gewicht einer Mischung von 6 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumchlorat und schmilzt über der gewöhnlichen Bunsen'schen Lampe, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, der Rückstand filtrirt und so lange mit Wasser, welchem man etwas Natriumcarbonat zugefügt, ausgewaschen, bis das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, keine Reaction mit Chlorbaryum gibt. Das Filtrat versetzt man nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, verjagt die Kohlensäure durch Erwärmen und fällt mit Chlorbaryum.

Enthielt die Schmelze noch unzersetztes Kaliumchlorat, so muss das Erwärmen der chlorwasserstoffsauren Lösung so lange fortgesetzt werden, bis dieselbe nicht mehr nach Chlorgas riecht, was am Vollständigsten durch theilweises Abdampfen der Flüssigkeit erreicht wird.

Bestimmung von Arsen und Antimon. Die Bestimmung dieser Körper lässt sich leicht mit der des Schwefels vereinigen. Man bringt dann die wässerige Auflösung der

---

1) Das Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat ist jedenfalls der Oxydation mit Salpetersäure etc. vorzuziehen, indem im letzteren Falle das Baryumsulfat leicht eisenhaltig wird. (Siehe auch p. 68.)

Digitized by Google

mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat erhaltenen Schmelze auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in dem einen abgemessenen Theil die Schwefelsäure, wie vorhin angegeben, während man den Rest zur Bestimmung von Arsen und Antimon benutzt. Zu diesem Zwecke säuert man die alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt beide Metalle mit Schwefelwasserstoffgas, welche nach p. 143 zu trennen sind.

Bestimmung von Gold. Das Gold kann in dem durch Schmelzen des Kieses mit Soda und Kaliumchlorat und Auslaugen mit Wasser erhaltenen Rückstand bestimmt werden. Da der Gehalt indess nur äusserst gering ist, so muss man hierzu eine grössere Menge von Substanz anwenden und das Aufschliessen in einem hessischen Tiegel vornehmen. Der vorzüglich aus Eisenoxyd bestehende, in Wasser unlösliche Rückstand wird in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht und das reducirte Eisen (Nickel, Kobalt etc.) in verdünnter Salpetersäure gelöst. Einen hierbei bleibenden Rückstand löst man in Königswasser, filtrirt die Kieselsäure ab und dampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne. Die wässerige, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Auflösung des Rückstandes erwärmt man längere Zeit mit überschüssiger concentrirter Eisenoxydulsulfatlösung und filtrirt das ausgeschiedene metallische Gold ab, welches nach dem Auswaschen im Porzellantiegel geglüht und gewogen wird.

Bestimmung von Eisen, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel und alkalischen Erden. Die Bestimmung dieser Körper geschieht in der durch Behandeln des Minerals mit Königswasser oder Salpetersäure und Kaliumchlorat erhaltenen Lösung, oder besser, nach Auslaugen der mit Soda und Kaliumchlorat erhaltenen Schmelze (Bestimmung von Schwefel, Antimon und Arsen), in dem in Wasser unlöslichen Rückstande.

Hat man zur Zersetzung des Kieses Königswasser oder Salpetersäure angewandt, so entfernt man die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure,

Digitized by Google

löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und reducirt die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit schwefeliger Säure (p. 71). Ist alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, so leitet man Schwefelwasserstoffgas ein und digerirt die filtrirten Schwefelmetalle mit Schwefelnatriumlösung. Das rückständige Schwefelkupfer wird nach dem Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen (p. 34).

Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel werden, nachdem aus der filtrirten Flüssigkeit das Schwefelwasserstoffgas verjagt und das Eisenoxydul durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat in Eisenoxyd übergeführt wurde, nach p. 86 getrennt.

Da das erhaltene Eisenoxyd noch einen Rest von Kieselsäure, sowie die vorhandene Thonerde, enthalten kann, so wird der Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das Eisenoxyd entweder durch Titriren mit Zinnchlorür (p. 64) oder Chamäleon bestimmt (p. 59).

Nach Zersetzung des Schwefelammoniums mit verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure (p. 87) bestimmt man Kalk und Magnesia wie gewöhnlich durch Fällen mit Ammoniumoxalat resp. Natrium - Ammoniumphosphat.

Verwendet man zur Bestimmung der Oxyde den in Wasser unlöslichen Theil der Schmelze, so löst man denselben in Chlorwasserstoffsäure, scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab und trennt die Oxyde in der von Kieselsäure abfiltrirten, chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes, wie oben angegeben.

Arsenikkies.

Eisen, Arsen (Antimon) und Schwefel.

Das Mineral kann entweder mit Königswasser oder Salpetersäure und Kaliumchlorat (p. 114) aufgeschlossen werden. In beiden Fällen verdampft man zur Verjagung der Salpetersäure auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wiederholt zur Trockne. Man bringt nun entweder die chlorwasserstoffsaure Lösung auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in

Digitized by Google

einem abgemessenen Theil die Schwefelsäure, oder man fällt die ganze Lösung mit Chlorbaryum (p. 2) und entfernt in der von Baryumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit den Ueberschuss von Baryt mit verdünnter Schwefelsäure.

Zur Trennung des Arsens (Antimons) von Eisen fällt man erstere als Schwefelmetalle. Da indess die Arsensäure nur äusserst langsam durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist es zweckmässiger, dieselbe vorher in arsenige Säure überzuführen, welche leicht als Schwefelarsen gefällt wird. Als Reductionsmittel bedient man sich entweder der schwefeligen Säure oder der Lösung eines Sulfits (Kalium- oder Natriumhydrosulfit siehe p. 71). In die reducirte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoffgas, bis dasselbe stark vorwaltet, und filtrirt das Schwefelarsen (-antimon) ab.

Ist der Arsenkies frei von Antimon, so kann der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und die Arsensäure aus der ammoniakalischen Flüssigkeit als Ammonium-Magnesiumarsenat gefällt werden (p. 54).

Bei Gegenwart von Antimon wird die salzsaure Lösung nach dem p. 143 angegebenen Verfahren behandelt.

Das Filtrat von Schwefelarsen wird zur Bestimmung des Eisens bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes erwärmt, dann mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydirt und das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt (p. 11).

Kupferkies.

Bestandtheile: Kupfer, Eisen, Schwefel und Quarz.

Bei Anwendung des p. 114 beschriebenen Verfahrens (Oxydation der Schwefelverbindungen mit Kaliumchlorat und Salpetersäure) können alle Bestandtheile in einer und derselben Lösung bestimmt werden. In der vom rückständigen Quarz abfiltrirten Flüssigkeit, welche durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure vollständig von Salpetersäure befreit wurde, fällt man zuerst die Schwefel-

Digitized by Google

säure mit Chlorbaryum und in dem Filtrate den Ueberschuss von Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure.

Kupfer wird in der von Baryumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit als Schwefelkupfer (p. 34) und Eisen in dem Filtrate, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Oxydation mit Salpetersäure durch Ammoniak als Eisenoxydhydrat gefällt.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Analyse von Kupferkies nur um die Menge des Kupfers, welches entweder als Kupfersulfür oder als metallisches Kupfer bestimmt wird. Wendet man zur Zersetzung des Kupferkieses Salpetersäure an, so muss man, bei der Bestimmung als Metall, sicher sein, dass die letzten Spuren dieser Säure ausgetrieben sind. Um dieses zu erreichen, erhitzt man die vom Quarz filtrirte Flüssigkeit zum Kochen und fügt nach und nach eine concentrirte, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Eisenoxydulsulfat hinzu, bis die Flüssigkeit dunkelbraun erscheint und keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist. Wenn alle Salpetersäure reducirt ist, muss in der Flüssigkeit noch unzersetztes Eisenoxydulsalz vorhanden sein, wovon man sich leicht durch Hinzufügen von Ferridcyankalium zu einem Tropfen der Flüssigkeit überzeugen kann.

Die Abscheidung des metallischen Kupfers geschieht durch Zink oder Cadmium [1]). (Siehe Legirung von Wismuth und Kupfer p. 44.)

Von den maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Kupfers will ich nur die beiden gebräuchlichsten anführen.

Bestimmung des Kupfers mit Natriumhyposulfit.

Versetzt man ein Kupferoxydsalz mit Jodkaliumlösung, so fällt Kupferjodür, und eine gleiche Menge Jod, wie im Kupferjodür enthalten ist, wird ausgeschieden:



$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + J_2.$$

1) Ueber die electrolytische Abscheidung des Kupfers zur Bestimmung desselben in Erzen siehe Fresenius Journ. für analytische Chemie. Jahrg. VIII. p. 23 und Jahrg. XI. p. 1.

Digitized by Google

Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumhyposulfit bestimmt (p. 78), und es entspricht Ein Atom Jod Einem Atom Kupfer.

Zur Bestimmung des Kupfers nach dieser Methode löst man das oben erhaltene Schwefelkupfer in Salpetersäure und dampft auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ab, bis alle Salpetersäure verjagt ist.

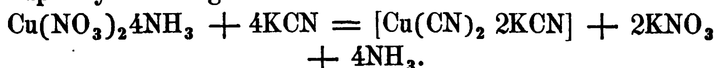
Die wässerige Lösung des Rückstandes wird mit überschüssigem Jodkalium und etwas Stärkelösung versetzt und so lange Natriumhyposulfit aus der Bürette hinzugefügt, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwunden ist.

Wenn es bei der Bestimmung des Kupfers in Erzen nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, so übersättigt man die salpetersaure Auflösung mit Ammoniak, filtrirt das Eisenoxyd ab, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und behandelt die Lösung, wie vorhin angegeben.

Das gefällte Eisenoxyd hält indess stets etwas Kupferoxyd zurück. Um dieses möglichst in Lösung zu bringen, wird der abfiltrirte und unvollständig ausgewaschene Niederschlag wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt.

Bestimmung der Kupfers mit Cyankalium.

Durch Uebersättigen einer Kupferoxydsalzlösung, z. B. Kupfernitrat, mit Ammoniak entsteht eine tief blau gefärbte Flüssigkeit von Kupferoxydnitratammoniak [$Cu(NO_3)_2 4NH_3$]. Fügt man zu dieser Flüssigkeit eine Auflösung von Cyankalium, so verschwindet die blaue Färbung vollständig, indem das Kupferoxydnitratammoniak in farbloses Kaliumkupfercyanür umgesetzt wird:



$$Cu(NO_3)_2 4NH_3 + 4KCN = [Cu(CN)_2\ 2KCN] + 2KNO_3 + 4NH_3.$$

Das Ende der Reaction wird also durch vollständiges Verschwinden der blauen Farbe der Lösung angezeigt.

Der Titer der zur Anwendung kommenden Cyankaliumflüssigkeit wird auf eine ammoniakalische Kupferlösung von bekanntem Gehalt gestellt, welche man durch Auflösen von

Digitized by Google

10 Grm. Kupfer in Salpetersäure und Verdünnen der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit zu 1 Liter erhält.

Diese Methode gibt indess nur zuverlässige Resultate, wenn sowohl bei der Titerstellung, wie bei der eigentlichen Titrirung, stets gleiche Verhältnisse beobachtet werden. Dieselbe ist neuerdings zur Bestimmung des Kupfers in armen Kupfererzen (speciell zur Kupferbestimmung im Mansfeldschen Schiefer) empfohlen und von Steinbeck hierzu folgendes Verfahren vorgeschlagen worden. Man übergiesst 5 Grm. des fein gepulverten Schiefers mit 40—50 CC. roher Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,16, fügt dann 6 CC. verdünnter Salpetersäure (gleiche Volumen Wasser und Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2) hinzu, erwärmt zuerst etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Sandbade und bringt schliesslich die Flüssigkeit zum Kochen, was man 10—15 Minuten lang anhält. Hierdurch gehen alle in dem Erz enthaltenen Metalle (Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Mangan, Kobalt) in Lösung. Das Ungelöste wird abfiltrirt und das Kupfer in dem Filtrat mit Zink niedergeschlagen.

Die beendigte Reduction der Kupferlösung lässt sich durch Versetzen eines Tropfens der Flüssigkeit mit Ammoniak erkennen (p. 44); es wird dann die überstehende Flüssigkeit abgegossen, das rückständige Kupfer ausgewaschen (p. 44) und in 8 CC. Salpetersäure von obiger Concentration gelöst. Der kalten Flüssigkeit werden 10 CC. Ammoniak (durch Mischen von 2 Volumen Wasser und 1 Volumen Ammoniak vom spec. Gew. 0,93 erhalten) hinzugefügt und dann mit Cyankalium titrirt.

Der Titer der Cyankaliumlösung wird auf eine Kupferlösung von ähnlicher Concentration wie die zu bestimmende gestellt, wobei man ebenfalls gleiche Mengen von Salpetersäure und Ammoniak in Anwendung bringt.

Mohr räth, das Erz in Salpetersäure und Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und überschüssiger Schwefelsäure zu lösen und zur Trockne zu verdampfen. Die filtrirte Flüssigkeit ist frei von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Blei, und es kann dann auf Zusatz von

Digitized by Google

Zink direct reines (bleifreies) Kupfer erhalten werden. Es ist dann einfacher, das erhaltene Kupfer direct zu wägen (p. 44), als es nochmals zu lösen und titrimetrisch zu bestimmen.

Nickelstein (Kupferstein).

Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Schwefel und Gangart.

Man digerirt die fein gepulverte Substanz mit Königswasser, bis reine Gangart zurückbleibt, und entfernt die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure. Bleibt beim Erwärmen des schliesslich erhaltenen Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure die Gangart nicht rein weiss zurück, so wird dieselbe mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen und die chlorwasserstoffsaure Lösung der Schmelze der übrigen hinzugefügt.

Nach Reduction der Arsensäure mit schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas und filtrirt die erhaltenen Schwefelmetalle ab. Durch Digeriren derselben mit Schwefelnatrium [1]) gehen Arsen und Antimon in Lösung [2]), welche in der filtrirten Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure wieder als Sulfüre gefällt werden. (Siehe p. 38.) Zur Trennung löst man die Sulfüre in Königswasser und fügt der Lösung so viel Weinsäure hinzu, dass auf nachherigen Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Bei einer ungenügenden Menge von Weinsäure wird der durch Ammoniak entstandene Niederschlag, nachdem man die klare Flüssigkeit abgegossen, in einem Ueberschuss dieser Säure gelöst. Aus dieser Lösung

---

1) Da Schwefelkupfer in Schwefelammonium etwas löslich ist, so kann letzteres nicht zur Trennung von Antimon oder Arsen benutzt werden.

2) Sind Antimon und Arsen in grösserer Menge vorhanden, so müssen die mit Schwefelnatrium digerirten, unlöslichen Schwefelmetalle mit Soda und Schwefel geschmolzen werden (p. 40).

Digitized by Google

fällt Chlormagnesiummischung nur Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat, welches, wie p. 54 angegeben, bestimmt wird.

Das Antimon wird in dem Filtrate, nach vorherigem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, als Schwefelantimon gefällt und entweder als solches bestimmt oder in Antimonoxydantimoniat übergeführt (p. 38 u. 39).

Die in Schwefelalkalien unlöslichen Sulfide von Kupfer und Blei werden nach vollständigem Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in Salpetersäure auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure verdampft (p. 35). In der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupfer, nach Verjagung des Alkohols, als Schwefelmetall (p. 34), oder als metallisches Kupfer (p. 44), oder auch maassanalytisch bestimmt werden (p. 140).

Die von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation des Eisens mit Salpetersäure, mit Ammoniak übersättigt und das Eisenoxydhydrat abfiltrirt. Da letzteres noch wägbare Mengen von Zink, Kobalt und Nickel enthält, so löst man den unvollständig ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt mit Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat (p. 57) und fällt das Eisenoxyd durch Kochen. Das erhaltene Eisenoxyd ist auf einen Gehalt an Kobalt und Nickel zu prüfen und eventuel die Fällung zu wiederholen.

Zur Trennung des Zinks von Nickel verfährt man wie bei Neusilber angegeben (p. 47). Ist das Schwefelzink nicht rein weiss, so muss dasselbe nochmals gelöst und die Trennung wiederholt werden.

Kobalt und Nickel werden in dem Filtrate auf Zusatz von Ammoniak und etwas Schwefelammonium gefällt, was zweckmässig in einem verschliessbaren Kolben ausgeführt wird. Hierbei ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden, da Schwefelnickel in Schwefelammonium etwas löslich ist. Ist das Filtrat von aufgelöstem Schwefelnickel

Digitized by Google

braun gefärbt, so fügt man etwas Quecksilberoxydulnitratlösung hinzu. Das entstehende Schwefelquecksilber reisst das Schwefelnickel mit nieder, und ersteres wird beim Rösten des Niederschlages wieder verflüchtigt.

Die getrockneten Schwefelmetalle löst man in Chlorwasserstoffsäure[1]) auf Zusatz von Salpetersäure, indem man das vom Niederschlage möglichst befreite Filter einäschert und die Asche hinzufügt, und fällt die verdünnte Flüssigkeit in einer Platin- oder Porzellanschale mit Kalilauge (p. 9). Der Niederschlag von Kobalt- und Nickeloxydulhydrat wird nach vollständigem Auswaschen durch Decantation mit heissem Wasser im Wasserstoffstrome reducirt und die erhaltenen Metalle, wie p. 9 angegeben, mit Wasser ausgezogen und nochmals geglüht. Dieselben sind gewöhnlich noch mit geringen Mengen von Kieselsäure, Eisenoxyd oder Thonerde verunreinigt. Man löst sie daher in Salpetersäure, filtrirt die Kieselsäure ab und entfernt das Eisenoxyd, indem man das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumcarbonat übersättigt. Der erhaltene Niederschlag ist nach dem Filtriren wieder zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Das Eisenoxyd wird durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Eisen übergeführt und sammt der Kieselsäure von dem Gewicht des Kobalts und Nickels in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung von Kobalt und Nickel wird die von Eisenoxyd (Thonerde) abfiltrirte Lösung der Metalle verdampft, die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen verjagt und das Kobalt aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes als Kalium-Kobaltnitrit ausgeschieden (siehe p. 10). In dem erhaltenen Filtrate wird das Nickel mit Kalilauge gefällt.

Ist relativ viel Kobalt neben Nickel vorhanden, so ist es zweckmässiger, dieselben in Kaliumnickelcyanür resp. Kaliumkobaltcyanid überzuführen und aus der alkalischen

1) Bei Gegenwart von Mangan behandelt man die Schwefelmetalle vorher mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff. (Siehe p. 86.)

Digitized by Google

Lösung dieser Verbindungen das Nickel als Sesquioxyd zu fällen. Zu diesem Zwecke übersättigt man die salpetersaure Auflösung der Schwefelmetalle mit Kalihydrat und fügt Cyanwasserstoffsäure hinzu, so dass der durch Kali entstandene Niederschlag wieder gelöst wird und die Flüssigkeit nach Blausäure riecht. Wird diese Lösung längere Zeit hindurch gekocht (etwa eine Stunde lang) und das verdunstende Wasser ersetzt, so geht das Kaliumkobaltcyanür in Kaliumkobaltcyanid über, während das Kaliumnickelcyanür nicht verändert wird. Durch Einleiten von Chlorgas in die erkaltete Auflösung oder durch Erwärmen mit Brom oder Natriumhypochlorit, wobei man Sorge tragen muss, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, fällt das Nickel als Sesquioxyd. Das erhaltene Nickelsesquioxyd geht durch Glühen in Nickeloxydul (NiO) über. Da dasselbe leicht Alkali zurückhält, so ist es zweckmässiger, den Niederschlag im Wasserstoffstrome zu glühen und das metallische Nickel zu bestimmen (p. 10).

Zur Bestimmung des Kobalts wird das Filtrat mit Salpetersäure versetzt, so dass die Flüssigkeit noch ganz schwach alkalisch reagirt, und dann Quecksilberoxydulnitrat zugefügt. Das Kobalt fällt als Quecksilberkobaltcyanid, welches nach dem Auswaschen, durch Glühen im Wasserstoffstrome, in metallisches Kobalt übergeht. Das erhaltene Metall ist auf einen Gehalt an Kali zu prüfen (p. 9).

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Analyse des Nickelsteins nur um Bestimmung von Kobalt und Nickel, und dann kann der Gang vereinfacht werden.

Man verfährt zuerst, wie oben angegeben, und scheidet alles durch Schwefelwasserstoffgas Fällbare aus der Lösung aus. In dem erhaltenen Filtrat wird das Eisen wie vorhin von Kobalt, Nickel und Zink getrennt. Die von Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche nöthigenfalls zu concentriren ist, versetzt man mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction, löst den entstandenen Niederschlag in Essigsäure und fügt Natriumacetat (etwa 50 CC. einer Lösung von der Concentration 1 : 10) hinzu. Aus dieser Lösung fällt man

Digitized by Google

die Metalle durch Schwefelwasserstoffgas, indem man die Flüssigkeit permanent auf etwa 20° C. erwärmt. Das von Schwefelkobalt-Nickel (-Zink) abfiltrirte, nach Schwefelwasserstoff riechende Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Essigsäure angesäuert, wodurch noch ein geringer Niederschlag von Schwefelkobalt-Nickel entsteht, welcher auf einem besonderen Filterchen filtrirt wird. Zur Entfernung des dem Niederschlage beigemengten Zinks werden die Schwefelmetalle in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes mit Chlorammonium versetzt. Man fügt so viel von letzterem hinzu, dass auf 0,2 Grm. Zinkoxyd ungefähr 5 Grm. Chlorammonium kommen. Verdampft man die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand schwach, so wird mit dem Chlorammonium alles Zink als Chlorzink verflüchtigt und bleiben metallisches Kobalt und Nickel vollständig zurück. Diese werden in Chlorwasserstoffsäure mit etwas Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung mit Kalilauge gefällt. Die erhaltenen Oxyde werden wie vorhin reducirt, resp. getrennt. (Fresenius.)

Zur alleinigen Bestimmung des Kupfers im Kupferstein kann das oben angegebene Verfahren eingehalten werden.

Der Schwefelgehalt wird am Besten in einer besonderen Probe bestimmt.

Kupfer- oder Bleispeisen.

Dieselben werden durch Verschmelzen antimon- und arsenhaltiger Kupfererze oder arsen- und nickelhaltiger Bleierze erhalten und sind Antimon- oder Arsenverbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel, neben Schwefelverbindungen von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Eisen und Zink.

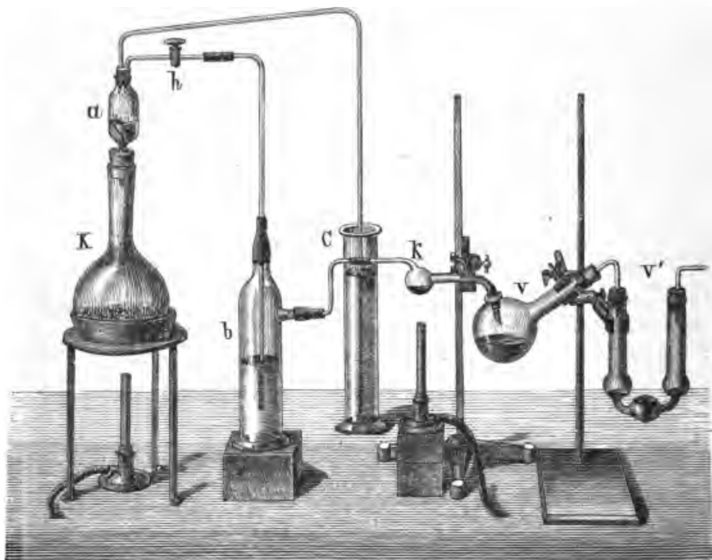
Die Analyse kann, vorausgesetzt, dass der Gehalt der Speise an Blei oder Antimon nur gering ist, wie die des

Digitized by Google

Kupfersteins ausgeführt werden. Enthält die Speise Wismuth, so wird dies in der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit nach Verjagung des Alkohols, als Wismuthoxychlorid abgeschieden, indem man die von Alkohol befreite Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Wasser stark verdünnt (p. 42).

Bei grösserem Gehalt an Antimon und Blei ist es zweckmässiger, die Substanz mit Chlorgas zu zersetzen. Man benutzt hierzu den Fig. 16 abgebildeten Apparat.

Fig. 16.



Die Kugelröhre *k* von schwer schmelzbarem Glase, welche die fein gepulverte Substanz enthält, ist mit einem Chlorentwickelungs-Apparat und mit den Vorlagen *v* und *v'* verbunden. Der abwärts gebogene Schenkel der Kugelröhre taucht fast in die Flüssigkeit der Vorlage *v* ein. Der Gasentwickelungskolben *K* enthält gröblich gepulverten Braunstein und wird das durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure erzeugte Chlorgas durch die concentrirte Schwefelsäure haltenden Flaschen *a* und *b* getrocknet.

Digitized by Google

Um den Gasstrom gehörig reguliren zu können, ist an dem Kolben *K* noch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angebracht, welches in den mit Kalilauge gefüllten Cylinder *C* eintaucht, so dass beim ganzen oder theilweisen Schliessen des Glashahnes *h* das Chlor in die Kalilauge geleitet und dort absorbirt werden kann. *v* und *v'* sind mit einem Gemisch gleicher Volumen Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure theilweise gefüllt. Zur Ableitung des Chlorgases ist der äussere Schenkel der Vorlage *v'* entweder mit einem Saugapparat oder mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen Ende in verdünnte Kalilauge eintaucht.

Da Chlorgas Kautschuk stark angreift, so wendet man nur Korkstopfen an und schiebt die mit Kautschukschläuchen verbundenen Glasröhren dicht aneinander.

Ist der Apparat zusammengesetzt, so leitet man einen schwachen, aber continuirlichen Strom von Chlorgas über den Inhalt der Kugelröhre und setzt dies so lange fort, als hierdurch noch eine Zersetzung der Substanz stattfindet, was man an der Erwärmung der Glaskugel wahrnehmen kann. Dann erhitzt man, unter Verstärkung des Gasstromes, den Kugelinhalt ganz gelinde und steigert die Temperatur nach und nach, jedoch so, dass die Kugel nicht rothglühend wird. Hierdurch werden die flüchtigen Chlormetalle (Arsen, Antimon, ein Theil des Zinks und Eisens) und der Schwefel als Chlorschwefel in den abwärts gebogenen Schenkel resp. in die Vorlagen *v* und *v'* getrieben; die Chlormetalle gehen in Auflösung, während der Chlorschwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird[1]).

Findet beim weiteren Erhitzen der Kugel keine Sublimation von Chloriden mehr statt, so treibt man, nach dem

1) Unter Umständen wird der Chlorschwefel nur theilweise zu Schwefelsäure oxydirt, was dann eintreten kann, wenn die Substanz sich mit Chlorgas so stark erhitzt, dass Chlorschwefel sublimirt, ehe die Vorlage mit Chlorgas angefüllt ist. Deshalb muss der Chlorstrom durch theilweises Schliessen des Glashahns genau regulirt werden, wodurch das zu starke Erwärmen des Kugelinhaltes resp. die Verflüchtigung von Chlorschwefel vermieden wird.

Digitized by Google

Schliessen des Glashahnes *h*, mit der Gasflamme das im gebogenen Schenkel befindliche Sublimat möglichst in die Vorlage, schneidet das Rohr hinter der Kugel ab und bringt durch zweckmässiges Neigen der Vorlage die noch an der Glasröhre haftenden Chloride in Auflösung.

Den Inhalt der Vorlagen bringt man in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum (p. 1). Hat sich in der Vorlage Schwefel abgeschieden, so filtrirt man diesen auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab und bestimmt dessen Gewicht.

Nachdem man den Ueberschuss von Baryt durch verdünnte Schwefelsäure entfernt hat, fällt man Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoffgas. Die erhaltenen Schwefelmetalle werden nach p. 143 getrennt.

Die von Schwefelantimon, Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Eisen und Zink, welche nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf Zusatz von Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden [1]). Letztere werden bei Luftabschluss filtrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat gelöst und der übrigen Lösung hinzugefügt.

Die in der Kugel zurückgebliebenen, nicht flüchtigen Chloride von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Kobalt, Nickel (Eisen, Zink) werden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach den bereits früher angegebenen Methoden getrennt.

Rothgültigerz.

S i l b e r, A n t i m o n (A r s e n), S c h w e f e l und G a n g a r t.

Das Mineral wird sehr leicht durch Chlorgas zersetzt;

---

1) Es geht nicht an, das Filtrat direct der Lösung der im Kugelrohre *k* zurückgebliebenen Metalle hinzuzufügen, indem die Weinsäure der Fällung der Oxyde durch gewisse Reagentien entgegenwirkt.

Digitized by Google

nach der Zersetzung enthält die Kugelröhre Chlorsilber[1]) und Gangart, welche nach p. 162 getrennt werden.

In Betreff der in die Vorlage übergegangenen Verbindungen verweise ich auf das vorige Beispiel.

Fahlerze.

Kupfer, Antimon, Arsen, Silber, Blei, Eisen, Zink, Schwefel und Gangart.

Die Zersetzung wird ebenfalls durch Chlorgas bewirkt. Die Vorlage enthält Antimon, Arsen, Schwefel, sowie Eisen und Zink. Nach Abscheidung von Antimon, Arsen und Schwefelsäure (p. 150) fällt man Eisen und Zink mit Schwefelammonium, löst den Niederschlag in Salzsäure auf Zusatz von Salpetersäure und verfährt nach p. 90.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindungen von Kupfer, Silber, Blei nebst Gangart und unter Umständen noch Eisen und Zink. Diese werden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst (wobei Chlorsilber und etwa vorhandene Gangart zurückbleiben) und nach dem Seite 131 angegebenen Verfahren getrennt.

Ofensauen.

Dieselben bilden Legirungen von Eisen (als vorzüglichstem Bestandtheil), Kupfer, Silber (Gold), Blei, Molybdän, Vanadin, Kobalt, Nickel, Zink mit Schwefel- und Phosphorverbindungen dieser Körper und enthalten ausserdem grössere oder geringere Mengen von Kohlenstoff und Kieselsäure.

Diese Substanzen lassen sich durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Königswasser mit Hinterlassung von Kohle und Kieselsäure vollständig zerlegen. Die Trennung der Metalle gelingt indess leichter, wenn man die Zersetzung durch Chlorgas bewirkt. Bei dem grossen Eisengehalt ist es jedoch nothwendig, um eine Verstopfung des umgebogenen Schenkels der Kugelröhre zu verhüten, eine Röhre mit zwei Kugeln von schwer schmelzbarem Glase

---

1) Das Silber wird am genauesten in einer besonderen Probe, durch Cupellation, bestimmt. (Siehe Bleiglanz.)

Digitized by Google

anzuwenden, damit die zweite Kugel die grösste Menge des Eisenchlorids aufzunehmen im Stande ist. Man kann das Erhitzen der Substanz im Chlorstrom so lange fortsetzen, als noch Eisenchlorid sublimirt, wobei man sicher ist, auch alles Chlormolybdän verflüchtigt zu haben. Die Zersetzung mit Chlorgas muss zu Anfang vorsichtig eingeleitet werden, was besonders dann geboten ist, wenn die Substanz fein gepulvert vorliegt. Das Erhitzen der Kugel geschieht erst dann, wenn keine sichtbare Einwirkung in der Kälte mehr stattfindet. Die Vorlage enthält nach der Zersetzung, ausser Chlorschwefel und Chlorphosphor, die Chloride von Molybdän, Vanadin und Eisen; in der Kugelröhre sind die übrigen Chlorverbindungen, ferner der Rest von Eisen, Kohle und Kieselsäure enthalten.

Den Inhalt der Vorlage verwendet man nur zur Bestimmung der Oxyde, während Schwefel- und Phosphorsäure zweckmässig in einer besonderen Menge der Substanz bestimmt werden (siehe weiter unten). Man leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas [1]) und setzt dies so lange fort, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig farblos ist. Da die Molybdänsäure nur sehr allmählich in Schwefelmolybdän übergeführt wird, so erscheint die Lösung von gebildetem Molybdänoxyd selbst nach längerem Einleiten noch blau gefärbt. Andrerseits zersetzt auch das absorbirte Chlor eine grössere Menge von Schwefelwasserstoff, und es ist, der leichten Flüchtigkeit der gelösten Chloride wegen, nicht rathsam, das Chlor vorher durch Erwärmen zu entfernen.

Der Niederschlag von Schwefelmolybdän wird auf einem bei 120° C. getrockneten Filter abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet. Man erhitzt nun einen

---

1) Enthält die Substanz kein Vanadin, so übersättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium, wodurch Schwefelmolybdän in Auflösung geht und Schwefeleisen zurückbleibt. Das weitere Verfahren siehe: Gelbbleierz. Das rückständige Schwefeleisen wird in Eisenoxyd übergeführt.

Digitized by Google

aliquoten Theil des Niederschlages im Wasserstoffstrome und bestimmt das rückständige MoS_2.

Das von Schwefelmolybdän erhaltene Filtrat enthält Vanadin und Eisen. Man versetzt dasselbe mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und fügt gelbes Schwefelammonium im Ueberschuss hinzu. Durch längeres Digeriren im Wasserbade geht alles Vanadin in Schwefelammonium über; der Rückstand ist Schwefeleisen, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach der Oxydation mit Salpetersäure als Eisenoxydhydrat gefällt wird.

Zur Bestimmung des Vanadins wird die Auflösung in Schwefelammonium mit Salpetersäure zersetzt und abgedampft. Den Rückstand mengt man mit dem mehrfachen Gewicht von Salpeter und erhitzt in einem Porzellantiegel allmählich zum Schmelzen. Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Salpetersäure neutralisirt, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, und die Vanadinsäure als Ammoniumvanadat gefällt. Zu diesem Zwecke fügt man zu der möglichst concentrirten Flüssigkeit eine in der Wärme gesättigte Auflösung von Chlorammonium und ein drittel Volumen Alkohol. Nach einigen Tagen ist das Ammoniumvanadat vollständig ausgeschieden, welches zuerst mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und dann, zur Entfernung des letzteren, mit Alkohol ausgewaschen wird.

Durch allmähliches Erhitzen bei Luftzutritt geht das Ammoniumvanadat in Vanadinsäure (V_2O_5) über. Um eine Reduction derselben zu verhüten, muss der Niederschlag möglichst sorgfältig vom Filter befreit und dieses erst nach Befeuchten mit Ammoniumnitrat und Trocknen, am Platindraht eingeäschert werden. Die in der Kugelröhre zurückgebliebenen Chloride werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Kohle auf einem Asbestfilter filtrirt Man bestimmt die Menge derselben, indem man sie mit Kupferoxyd gemengt, im Sauerstoffstrome zu Kohlensäure oxydirt, welche von Natronkalk aufgenommen und

Digitized by Google

gewogen wird. Das Nähere dieser Operation: siehe Analyse des Roheisens.

Bei Gegenwart von Silber bleibt dieses nach dem Behandeln der Chloride mit Chlorwasserstoffsäure sammt der Kohle zurück. Wenn man das Silber gleichzeitig mit der Kohle bestimmen will, glüht man den Rückstand vorerst in einer Kugelröhre in einem Strome von Wasserstoffgas, wodurch das Chlorsilber zu Silber reducirt wird, welches in verdünnter Salpetersäure gelöst und in der durch Asbest filtrirten Flüssigkeit als Chlorsilber bestimmt wird (p. 34).

Die Trennung der in Chlorwasserstoffsäure übergegangenen Chloride (Rückstand der Kugelröhre nach der Zersetzung mit Chlorgas) ergibt sich aus den vorhergegangenen Beispielen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure löst man eine neue Menge der Substanz in Salpetersäure oder Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure und fällt die Schwefelsäure in der wässerigen, angesäuerten Lösung des Rückstandes mit Chlorbaryum.

Um die Phosphorsäure zu bestimmen, übersättigt man die salpetersaure Auflösung der Substanz mit Natriumcarbonat, dampft ab und schmilzt den Rückstand in einem Silber- oder Platintiegel mit dem gleichen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen Kaliumnitrat und Natriumcarbonat. Die wässerige Auflösung der Schmelze übersättigt man mit Schwefelammonium und digerirt längere Zeit im Wasserbade, wodurch Molybdän als Schwefelmolybdän gelöst und auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure als solches gefällt wird. Man erhitzt die angesäuerte Flüssigkeit so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und fällt die Phosphorsäure im Filtrate, nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak, auf Zusatz von Chlormagnesiumlösung (p. 12).

Die ganze Menge der Vanadinsäure findet sich in der vom Magnesium-Ammoniumphosphat abfiltrirten Flüssigkeit,

Digitized by Google

vorausgesetzt, dass man zur Zersetzung der Schwefelammoniumlösung eine genügend überschüssige Menge Chlorwasserstoffsäure angewendet hat.

Antimonglanz (Grauspiessglanz).

Antimon, Schwefel (Eisen, Blei, Kupfer, Arsen).

Enthält der Antimonglanz nur Antimon, Eisen und Schwefel, so kann man die fein gepulverte Probe mit Königswasser oder Kaliumchlorat und Salpetersäure oxydiren. Wird hierbei Antimonoxyd ausgeschieden, so giesst man die klare Flüssigkeit ab und löst dasselbe in einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure, oder man setzt direct Weinsäure zu der Lösung in Königswasser.

Die von überschüssiger Säure befreite Flüssigkeit fällt man mit Chlorbaryum, nachdem man, um eine Ausscheidung von Antimonoxyd zu verhindern, vorher noch etwas Weinsäure zugefügt hat.

Der Ueberschuss von Chlorbaryum wird in der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure abgeschieden und das Antimon in dem Filtrat als Schwefelantimon gefällt und nach p. 39 bestimmt.

Zur Bestimmung des Eisens übersättigt man die von Schwefelantimon abfiltrirte Lösung mit Ammoniak und fügt etwas Schwefelammonium hinzu. Hat sich das Schwefeleisen vollständig abgeschieden, was durch Erwärmen der Flüssigkeit beschleunigt werden kann, so wird dasselbe bei Luftabschluss filtrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat oder Bromwasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak Eisenoxydhydrat, welches nach dem p. 11 angegebenen Verfahren bestimmt wird.

Sind in dem Antimonglanz noch die oben angeführten Metalle, besonders Blei, enthalten, so muss derselbe durch Chlorgas zersetzt werden. Es sublimiren die Chlorverbindungen von Antimon, Arsen, Schwefel und

Digitized by Google

Eisen über, welche auf die p. 150 angegebene Art bestimmt werden.

Da der Antimonglanz schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorgas lebhaft zersetzt wird, so muss man, um zu rasches Sublimiren von Chlorschwefel zu verhüten (siehe p. 149 Anmerkung), den Chlorstrom genau reguliren und das Chlorgas zuerst in ganz schwachem Strome durch die Kugelröhre streichen lassen.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindungen von Blei, Kupfer und den Rest von Eisen. Dieselben werden in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst und Blei und Kupfer nach p. 35 getrennt.

In der von Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Eisen als Eisenoxydhydrat.

In vielen Fällen handelt es sich bei der Analyse von Antimonglanz (oder anderer Antimonerze) nur um Bestimmung des Antimons; diese wird entweder gewichtsanalytisch oder volumetrisch ausgeführt. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Antimons übersättigt man die erhaltene Auflösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, digerirt längere Zeit im Wasserbade und verfährt genau, wie p. 38 angegeben. Bei Gegenwart von Kupfer ersetzt man das Schwefelammonium durch Schwefelnatrium. Sind dem Antimonglanz erhebliche Mengen anderer Metalle beigemengt, so gelingt es nicht, sämmtliches Schwefelantimon in das Schwefelalkali überzuführen; man muss dann die rückständigen Sulfide mit Natriumcarbonat und Schwefel schmelzen (p. 40).

Aus der Auflösung in Schwefelalkalien wird das Schwefelantimon auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure gefällt und nach dem p. 38 angegebenen Verfahren bestimmt. Man kann auch das erhaltene Schwefelantimon mit Chlorwasserstoffsäure zersetzen und das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in Bromlösung leiten (p. 115). Aus der erhaltenen Menge Schwefelsäure wird die des Antimons berechnet. $Sb_2S_3 : 3BaSO_4$, also $BaSO_4 : {}^2/_3Sb$. – Die maassanalytische Bestimmung des Antimons

Digitized by Google

gründet sich darauf, dass Antimonoxyd in alkalischer Lösung sich mit Jod zu Antimonsäure und Jodwasserstoffsäure umsetzt:



$$HSbO_2 + 2J + H_2O = HSbO_3 + 2HJ.$$

Wendet man zur Zersetzung eine Jodlösung von bekanntem Gehalt (etwa $^1/_{10}$ Normallösung, welche man durch Auflösen von 12,7 Grm. Jod in Jodkalium und Verdünnen zu 1 Liter erhält), an, so entsprechen also 2 Atome verbrauchten Jods 1 Molekül Antimonoxyd. Das Ende der Reaction wird durch Hinzufügen von Stärkekleister zu der Antimonoxydlösung ermittelt. Sobald die Flüssigkeit von Jodstärke blau gefärbt wird, ist die Oxydation des Antimonoxyds vollendet.

Man löst das Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure, erwärmt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, versetzt mit Weinsäure oder Seignettesalz und übersättigt mit einer Lösung von Natriumhydrocarbonat. Nach Hinzufügen von etwas Stärkekleister lässt man aus der Bürette so lange Jodlösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Jodstärke auftritt.

Hat man tCC. Jodlösung verbraucht und bezeichnet a den Gehalt von Jod in 1 CC. der Lösung, so ist:

$$2J : HSbO_2 = at : x \text{ oder } 2J : Sb = at : x.$$

Der Titer der Jodlösung wird zweckmässig auf Brechweinstein festgestellt, und es ist rathsam, hierbei dieselben Verhältnisse wie bei der Titrirung (ähnliche Concentration, gleiche Mengen Weinsäure und Natriumhydrocarbonat etc.) einzuhalten.

Bournonit und **Antimonkupferglanz.**

Antimon, Blei, Kupfer (Eisen) und Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral wird durch Chlorgas zersetzt und die Analyse selbst wie vorhin ausgeführt.

Zinkenit.

Antimon, Blei (Silber, Kupfer, Eisen), Schwefel.

Digitized by Google

Die Zersetzung geschieht wie vorhin. Da der Zinkenit in Chlorwasserstoffsäure vollständig (mit Ausnahme des etwa vorhandenen Silbers, welches als Chlorsilber zurückbleibt) löslich ist, so können die Metalle auch in dieser Lösung bestimmt werden. Man übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium (bei Gegenwart von Kupfer mit Schwefelnatrium) und verfährt wie p. 38 angegeben.

Die Sulfüre von Blei, Silber, Kupfer und Eisen werden nach dem vollständigen Auswaschen in Salpetersäure gelöst und das Blei als Bleisulfat gefällt (p 35). Aus der filtrirten Flüssigkeit wird, nach der Verjagung des Alkohols, zuerst das Silber als Chlorsilber und im Filtrate das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt (p. 34).

Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Oxydation mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat fällt man das Eisenoxyd mit Ammoniak.

Wendet man zur Lösung des Minerals Chlorwasserstoffsäure an, so muss der Schwefel besonders bestimmt werden, was sehr gut nach der unter Analyse des Ultramarins (p. 115) angegebenen Methode ausgeführt werden kann.

Nach Wöhler verliert der Zinkenit durch Glühen im Wasserstoffstrome sämmtlichen Schwefel als Schwefelwasserstoffgas und bleibt reines Antimonblei (Silber, Kupfer, Eisen) zurück. Hiernach lässt sich die Analyse in der Art ausführen, dass man ein Porzellanschiffchen mit der abgewogenen Probe in eine Porzellan- oder Verbrennungsröhre schiebt und im Wasserstoffstrome glüht. Das Gemenge von Schwefelwasserstoff und Wasserstoffgas leitet man in Bromlösung (p. 115) und berechnet aus der gebildeten Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel.

Nach beendigter Zersetzung löst man den Rückstand im Porzellanschiffchen in einem Gemisch von Salpetersäure und Weinsäure und verfährt wie vorhin.

Antimonnickelglanz.

Antimon, Nickel und Schwefel.

Das Mineral kann ebenfalls durch Chlorgas zersetzt

Digitized by Google

werden. Das in der Kugel zurückbleibende Nickelchlorür wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kalilauge gefällt. Durch Glühen des Nickeloxydulhydrats im Wasserstoffstrome geht dasselbe in metallisches Nickel über (p. 10).

Arsennickel (Kupfernickel).

Nickel, Arsen, (Eisen, Blei, Schwefel).

Das fein gepulverte Mineral wird in Königswasser gelöst und die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt. Nach der Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure mit schwefeliger Säure fällt man das Arsen (und Blei) mit Schwefelwasserstoffgas. Durch Digeriren der Schwefelmetalle mit Schwefelammonium geht das Schwefelarsen in Auflösung. Das ungelöst zurückbleibende Schwefelblei wird im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen (p. 17).

Aus der Auflösung in Schwefelammonium fällt man das Schwefelarsen auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure und führt das Schwefelarsen in Magnesiumarsenat über (p. 54).

Da der Gehalt an Eisen im Kupfernickel nur gering ist, so kann man dasselbe durch doppelte Fällung mit Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat von Nickel trennen. Man verfährt hierbei genau, wie p. 145 angegeben wurde.

Der Schwefel wird zweckmässig in einer besonderen Probe durch Oxydation des Minerals mit Salpetersäure oder Königswasser bestimmt.

Kobaltkies.

Bestandtheile: Kobalt und Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral wird entweder mit Königswasser oder Salpetersäure und Kaliumchlorat zersetzt (p. 114) und die durch mehrfaches Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure von Salpetersäure befreite Lösung mit Chlorbaryum

Digitized by Google

gefällt. Nach Entfernung des überschüssigen Chlorbaryums durch verdünnte Schwefelsäure wird im Filtrat das Kobalt als Oxydhydrat gefällt, welches, wie p. 9 angegeben, in metallisches Kobalt übergeführt wird.

Hat man genau übereinstimmende Messgefässe zur Verfügung, so kann man die Lösung der Substanz auf ein bestimmtes Volumen bringen und abgemessene Volumina zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Kobalts benutzen.

Kobaltglanz.

Kobalt, Eisen (Kupfer, Antimon), Arsen und Schwefel.

Die Methode der Analyse ergibt sich aus den vorigen Beispielen. Der Kobaltglanz wird schon durch Salpetersäure zersetzt, welche durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt wird. Aus der wässerigen, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Lösung des Rückstandes fällt man zuerst die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und im Filtrate das überschüssige Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man verfährt wie vorhin, indem man nur einen aliquoten Theil der Lösung zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt. Ehe man in der filtrirten Flüssigkeit Arsen, Antimon und Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas fällt, reducirt man zuerst die Arsensäure zu arseniger Säure mit schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit und trennt die Metalle durch Digeriren des Niederschlages mit Schwefelnatrium. Das rückständige Schwefelkupfer kann nach dem Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser direct als solches gewogen werden (p. 34). Die in Lösung übergegangenen Sulfide von Arsen und Antimon werden nach dem p. 143 angegebenen Verfahren gefällt und bestimmt.

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Kobalt und Eisen, welch letzteres nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und Oxydation mit Salpetersäure, durch wiederholtes Fällen mit Ammoniak

Digitized by Google

resp. Ammoniumcarbonat von dem Kobalt getrennt wird. (Siehe Nickelstein p. 145.)

Zur Fällung des Kobalts als Oxydhydrat müssen entweder die Ammoniaksalze vorher durch Glühen entfernt oder das Kobalt zuerst als Schwefelmetall abgeschieden werden; man verfährt hierzu genau nach der beim Nickelstein angegebenen Methode.

Kobaltarsenkies.

Kobalt, Eisen, Arsen und Schwefel.

Die Analyse kann wie die des Kobaltglanzes ausgeführt werden. Da der Kobaltarsenkies bedeutende Mengen Eisen enthält, so muss man bei der Trennung des letzteren von Kobalt den erhaltenen Eisenoxydniederschlag wiederholt in Chlorwasserstoffsäure lösen und mit Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat fällen.

Weissbleierz.

Bleioxyd (Eisenoxyd, Kalk) und Kohlensäure.

Das gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral löst man in verdünnter Salpetersäure und fällt das Blei entweder als Sulfat (p. 35) oder Sulfid (p. 43).

Das Filtrat wird nach dem eventuellen Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Salpetersäure oxydirt, die kleine Menge Eisenoxyd mit Ammoniak und dann der Kalk mit Ammoniumoxalat gefällt (p. 1).

Die Kohlensäure wird in einer besonderen Menge nach p. 20 bestimmt.

Bleiglanz.

Blei (Antimon, Arsen, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Eisen) Schwefel und Gangart.

Antimonreiche Bleiglanze werden am Besten durch Chlorgas zersetzt. Wendet man bei Gegenwart von Antimon Salpetersäure oder andere Oxydationsmittel zur Lösung an, so ist das ausgeschiedene Bleisulfat stets antimonhaltig.

Digitized by Google

Bei der Zersetzung mit Chlorgas enthält die Vorlage Schwefelsäure, Antimon, Arsen, ferner einen Theil des Eisens und Zink. In Betreff der Analyse dieser Körper verweise ich auf p. 150.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindungen von Blei, Silber, Kupfer und den Rest des nicht übergegangenen Eisens und Zinks. Die Trennung dieser Körper ergibt sich ebenfalls aus dem Vorhergehenden, weshalb ich den Gang nur kurz andeute. Man löst den Inhalt der Kugel in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Chlorblei grösserentheils wieder ausscheidet und nur durch wiederholtes Kochen mit Wasser vollständig in Lösung geht. Der unlösliche Rückstand ist Chlorsilber und Gangart.[1]) Man scheidet zuerst das Blei durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure ab und fällt im Filtrate das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas (p. 35).

Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes und Oxydation des Eisens mit Salpetersäure trennt man dasselbe durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat von Zink (p. 57) und fällt letzteres in der filtrirten Flüssigkeit als Schwefelzink (p. 6).

Bei der Zersetzung des Bleiglanzes mit starker Salpetersäure scheidet sich ein grosser Theil des Bleis als Bleisulfat ab. Dieses lässt sich durch wiederholtes Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringen und von der Gangart trennen. Man kann aber auch die salpetersaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure verdampfen und das Blei vollständig abscheiden (p. 35). Man bestimmt in

---

1) Das Silber wird in der Regel durch Abtreiben bestimmt. (Siehe weiter unten.) Um die Menge der Gangart neben Chlorsilber zu bestimmen, glüht man den Rückstand im Wasserstoffstrome, wodurch metallisches Silber und eine Verbindung von Silber mit Silicium entsteht. Durch Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure geht alles Silber in Auflösung. Die Kieselsäure resp. Gangart wird durch Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbade vollständig abgeschieden. Die wässerige Lösung des Rückstandes, kann zur Bestimmung des Silbers dienen.

Digitized by Google

diesem Falle das Gewicht von Bleisulfat und Kieselsäure, und digerirt dann die Masse mit einer Auflösung von Ammoniumacetat oder Ammoniumtartrat. Das Bleisulfat geht hierdurch vollständig in Lösung. Die rückständige Gangart wird gewogen und die Menge des Bleisulfats ergibt sich aus der Differenz.

In der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit sind die anderen Metalle enthalten, deren Trennung sich aus dem Früheren ergibt.

Gewöhnlich handelt es sich bei der Analyse des Bleiglanzes nur um Bestimmung von Blei und Silber, wozu fast ausschliesslich die nachfolgenden Methoden angewendet werden.

Man mengt 25 Grm. des feingepulverten Erzes in einem schmiedeeisernen Tiegel mit der 2—3fachen Menge von Soda, bedeckt die Probe mit einer Schicht Borax und stellt den Tiegel entweder in die heisse Muffel eines Probirofens oder direct in das Coksfeuer eines Windofens. Ist der Inhalt des Tiegels in Fluss gerathen, so schliesst man die Zugöffnungen, wodurch die Temperatur sinkt, und lässt den Tiegel etwa noch 10 Minuten im Feuer, was sich übrigens nach der Schmelzbarkeit der in dem Erze enthaltenen Beimengungen richtet. Sobald die Masse ruhig fliesst, hebt man den Tiegel aus dem Ofen, vereinigt die Bleikügelchen durch wiederholtes Aufklopfen des Tiegels, giesst zuerst die Schlacke und dann das auf dem Boden angesammelte flüssige Blei in eine kleine Metallform ab. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, das Blei ganz frei von Schlacke abzugiessen, und einen Regulus zu erhalten, welcher direct gewogen werden kann. Ist dem Blei Schlacke beigemengt, so wird diese durch Aushämmern des Regulus entfernt und das Blei nach dem Abwaschen mit Wasser gewogen.

Das reducirte Blei enthält die ganze Menge des im Erze enthaltenen Silbers[1]). Um dieses zu bestimmen, wird das Blei abgetrieben, d. h. durch oxydirendes Erhitzen in

1) Bleiarme Erze werden behufs Silberbestimmung mit einem Ueberschuss von silberfreier Bleiglätte gemengt und, wie oben angegeben, reducirt.

Digitized by Google

Bleioxyd (Glätte) übergeführt. Zu diesem Zwecke legt man das Blei in eine vorher ausgeglühte Kapelle und setzt diese in die glühende Muffel. Sobald das Blei geschmolzen ist, muss man durch theilweises Schliessen der Zugöffnung die Hitze so reguliren, dass die Probe nicht zu heiss wird, wodurch sich leicht ein Theil des Silbers oxydirt und mit dem Bleioxyd von der Kapelle aufgesogen würde. Andererseits darf die Temperatur aber nicht so heruntersinken, dass die Probe erstarrt (erfriert). Ist letzteres eingetreten, so gelingt es schwer, die Probe wieder ins Treiben zu bringen.

Der Punkt, wann alles Blei abgetrieben ist, lässt sich leicht erkennen; es tritt dann an Stelle des mit einem Bleioxydhäutchen bedeckten flüssigen Metallkorns die blanke Farbe des Silbers auf. Man nimmt dann die Kapelle aus der Muffel heraus und reinigt das noch heisse Silberkorn durch Ausglätten auf einem kleinen Stahlambos von dem anhängenden Bleioxyd.

Enthält der Bleiglanz Gold, so ist dies in dem Silberkorn enthalten. Man löst dann das Silber in einem gewogenen Porzellantiegel in verdünnter Salpetersäure, wäscht das rückständige Gold durch Decantation mit Wasser vollständig aus (welches ohne den geringsten Verlust bewerkstelligt werden kann) und bestimmt nach schwachem Erhitzen dessen Gewicht.

Gelbbleierz.

Bleimolybdat.

Das Mineral lässt sich leicht durch Schmelzen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel zersetzen. Man verfährt hierbei, wie p. 40 angegeben wurde, und laugt die erhaltene Schmelze mit Wasser aus. Die Auflösung enthält das Molybdän als Schwefelmolybdännatrium, aus welcher auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelmolybdän niederfällt. Man nimmt die Zersetzung am Besten in der Siedhitze vor und kocht so lange, bis alles Schwefelwasserstoffgas entfernt ist. Das Schwefelmolybdän wird auf einem bei 120° C. getrockneten Filter

Digitized by Google

abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und ein aliquoter Theil des bei derselben Temperatur getrockneten Niederschlages im Wasserstoffstrome geglüht. Der Rückstand ist MoS_2.

Das rückständige Schwefelblei wird nach dem vollständigen Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser als solches bestimmt (p. 7).

Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz).

Bleiphosphat und Chlorblei, zuweilen auch Bleisulfat, neben Bleiarsenat und Fluorcalcium.

Zur Bestimmung von Bleioxyd, Kalk, Phosphorsäure und Arsensäure digerirt man das feingepulverte Mineral mit Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung und dampft die Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade ab. Da die Salpetersäure der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entgegenwirkt, so ist es nothwendig, den Rückstand nochmals mit starker Chlorwasserstoffsäure zu befeuchten, das Abdampfen zu wiederholen und schliesslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu lösen. Das sich ausscheidende Chlorblei wird, nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht und in die vorher mit schwefeliger Säure reducirte Lösung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Den Niederschlag von Schwefelarsen und Schwefelblei digerirt man mit Schwefelammonium, bestimmt das rückständige Schwefelblei durch Glühen im Wasserstoffstrom (p. 7) und fällt das Schwefelarsen aus seiner Lösung in Schwefelammonium auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Das erhaltene Schwefelarsen wird schliesslich in Ammonium-Magnesiumarsenat übergeführt und nach p. 54 bestimmt.

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure verdampft und der Kalk als Calciumsulfat bestimmt (p. 16).

Die Phosphorsäure wird in dem Filtrate nach vorheriger Neutralisation durch Ammoniak, mit Chlormag-

Digitized by Google

nesiumlösung gefällt (p. 12). Da bei Gegenwart von Schwefelsäure diese leicht in den Magnesiumniederschlag übergeht, so ist es nothwendig, den unvollständig ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und das Ammonium-Magnesiumphosphat nochmals auf Zusatz von Ammoniak und etwas Chlormagnesiumlösung zu fällen.

Zur Bestimmung des Chlors verfährt man nach p. 99.

Die Schwefelsäure wird in der salpetersauren Auflösung nach Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure durch Chlorbaryum gefällt (p. 2).

Die directe Bestimmung von Fluor neben Phosphorsäure, Blei etc. bietet grosse Schwierigkeiten und ist nicht genau auszuführen, weshalb dasselbe aus der Differenz berechnet werden muss.

Bleistein.

Blei, Kupfer, Eisen (Silber, Antimon, Nickel, Zink) Schwefel.

Die Zersetzung der feingepulverten Substanz kann durch Chlor bewirkt und die Analyse überhaupt nach p. 148 ausgeführt werden.

Mennige.

Die Mennige des Handels enthält neben Bleitetraoxyd gewöhnlich kleine Mengen von Arsen (Antimon) Kupfer, Silber, Eisen, Zink, Kalk, Kieselsäure und Kohlensäure. Ist das Bleioxyd bei der Darstellung der Mennige nicht vollständig oxydirt worden, so bildet dieselbe also ein Gemenge von Bleitetraoxyd mit Bleioxyd. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, digerirt man die feingepulverte, bei 100° C. getrocknete Substanz mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat, worin sich das Bleioxyd vollständig löst. Das rückständige Bleitetraoxyd wird auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Digitized by Google

Zur Bestimmung der in der Mennige enthaltenen Verunreinigungen löst man die bei 100° C. getrocknete Substanz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Scheidet sich hierbei Chlorblei ab, so kann dies leicht durch wiederholtes Erwärmen mit Wasser in Lösung gebracht werden. Etwa vorhandenes Chlorsilber und Kieselsäure[1]) bleiben hierbei ungelöst zurück. Diese werden abfiltrirt und das Filtrat zur Bestimmung des Bleis nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgedampft (p. 35).

Arsen, Antimon und Kupfer werden in der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und die beiden ersteren durch Digeriren der erhaltenen Schwefelmetalle mit Schwefelnatrium getrennt und wie p. 143 angegeben wurde, bestimmt. Das in Schwefelnatrium unlösliche Schwefelkupfer wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes der Mennige müssen mindestens 25 Grm. angewandt werden, und man stellt sich, durch Schmelzen mit Soda und Borax, zuerst einen Bleiregulus dar. Das Silber bleibt nach dem Abtreiben des Bleis in der Kapelle zurück (p. 163).

In dem vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage erhaltenen Filtrate werden Eisen, Zink und Kalk wie gewöhnlich getrennt.

Der Kohlensäuregehalt der Mennige wird nach p. 20 ermittelt. Da das Bleitetraoxyd aber mit Chlorwasserstoffsäure in Bleichlorid und Chlorgas zerfällt, so muss zur Zersetzung verdünnte Schwefelsäure angewendet werden.

Zinnober.

Enthält ausser Schwefelquecksilber noch Eisenoxyd, Manganoxyd (Kupfer) Kalk und Thonerde.

---

1) Chlorsilber und Kieselsäure sind nach p. 162 zu trennen.

Digitized by Google

Bestimmung des Schwefels. Die Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure kann durch Behandeln der feingepulverten Substanz mit Königswasser oder Salpetersäure und Kaliumchlorat (p. 114) oder auch mit salzsaurem Brom geschehen (p. 135).

Eine weitere Methode beruht auf der Oxydirbarkeit des Schwefels durch Chlorgas, bei Gegenwart eines kaustischen Alkalis (Kali- oder Natronlauge). Man suspendirt die feingepulverte Substanz in verdünnter Kali- oder Natronlauge und leitet unter Erwärmen so lange Chlorgas in die Flüssigkeit, bis die rothe Farbe des Zinnobers in die braunrothe des Quecksilberoxyds übergegangen ist; oder man setzt das Einleiten so lange fort, bis das Quecksilberoxyd vollständig in weisses Chlorid übergeführt worden ist. Nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wird die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt (p. 2).

Bestimmung des Quecksilbers und der übrigen Oxyde. Man bereitet sich eine Auflösung der Substanz in Königswasser und dampft auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockene ab. Die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes wird zur Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul mit schwefeliger Säure gekocht und das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das Schwefelquecksilber (HgS) wird auf einem bei 100° C. getrockneten Filter filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Hat man die Reduction mit schwefeliger Säure unterlassen, oder nur unvollständig ausgeführt, so ist dem Quecksilbersulfid Schwefel beigemengt. Um diesen zu entfernen, giesst man auf den trockenen Niederschlag wiederholt kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem Uhrglase verdunstet keinen Rückstand von Schwefel hinterlässt. Bei einiger Menge von Schwefel ist es zweckmässiger, denselben durch Erwärmen mit einer Auflösung von Natriumsulfit in Lösung zu bringen. Man breitet dann das Filter auf einer Glasplatte aus, und erwärmt,

Digitized by Google

nachdem man den Niederschlag in eine Porzellanschale gespritzt hat, mit Natriumsulfit. Das Filter wird nach dem Trocknen wieder zusammengelegt und das reine Schwefelquecksilber abfiltrirt, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet wird.

Bei Gegenwart von Kupfer ist diese Methode nicht anwendbar, indem sich das Schwefelkupfer nicht genau von dem Schwefelquecksilber trennen lässt. In diesem Falle versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung mit einem Ueberschuss von phosphoriger Säure, wodurch das Quecksilberchlorid zu unlöslichem Chlorür (Hg_2Cl_2) reducirt wird. Nach 12stündigem Stehen an einem mässig erwärmten Orte filtrirt man den Niederschlag auf einem bei 100° C. getrockneten Filter, wäscht mit heissem Wasser aus und trocknet bei obiger Temperatur bis zum constanten Gewicht.

Das Kupfer wird dann in der filtrirten Flüssigkeit als Schwefelkupfer bestimmt (p. 36).

Das vom Schwefelkupfer erhaltene Filtrat enthält noch die übrigen Oxyde, deren Trennung bereits p. 56 abgehandelt wurde.

Wenn es sich bei der Analyse eines Quecksilbererzes um alleinige Bestimmung von Quecksilber handelt, so kann dasselbe auch mit Zinnchlorür als metallisches Quecksilber gefällt werden. Man fügt zu der chlorwasserstoffsauren, von Salpetersäure vollständig befreiten Lösung eine klare Lösung von Zinnchlorür (welche man durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure erhält) im Ueberschuss und erhitzt zum Kochen. Das Quecksilberchlorid wird hierbei vollständig, unter Bildung von Zinnchlorid, zu Metall reducirt. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so giesst man die klare Flüssigkeit ab und vereinigt die Quecksilberkügelchen zu einer zusammenhängenden Kugel, welches leicht geschieht, wenn der Rückstand nochmals mit etwas Zinnchlorür auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird. Das Quecksilber wird zuerst mit Chlorwasserstoffsäure enthaltendem und zuletzt mit reinem Wasser durch Decantation

Digitized by Google

ausgewaschen und dann in einen tarirten Porzellantiegel abgegossen. Das dem Metall anhaftende Wasser lässt sich zum grösseren Theil durch Filterpapier entfernen; man bringt den Tiegel schliesslich unter einen, mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Exsiccator und bestimmt das Gewicht des vollständig trocknen Quecksilbers.

Enthält der Zinnober bedeutende Mengen anderer Metallverbindungen, so ist es noch am zweckmässigsten, die Zersetzung des Minerals in einem Strome von Chlorgas zu bewirken (p. 148), wodurch das Quecksilber als Chlorid verflüchtigt wird und in der Vorlage bestimmt werden kann.

Molybdänglanz.

Schwefelmolybdän.

Die Zersetzung des Minerals kann, ähnlich wie die des Gelbbleierzes, durch Schmelzen mit Soda und Schwefel geschehen. Das Schwefelmolybdän wird aus der wässerigen Lösung der Schmelze durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden und nach p. 160 bestimmt.

Sind dem Molybdänglanz andere Metalle beigemengt, so bleiben diese nach dem Lösen der Schmelze in Wasser als Schwefelmetalle zurück.

Die Schwefelbestimmung wird in einer besonderen Probe, durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat, ausgeführt (p. 136).

Wismuthglanz.

Wismuth (Kupfer, Blei, Gold, Tellur, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel) Schwefel.

Das Mineral kann durch Digeriren mit concentrirter Salpetersäure zersetzt werden. Bleibt hierbei ein Theil ungelöst zurück, so schmilzt man den Rückstand mit Kaliumhydrosulfat. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit einer grossen Menge Wasser, wodurch Wismuthoxychlorid ausgeschieden wird,

Digitized by Google

welches nach dem p. 42 angegebenen Verfahren in metallisches Wismuth übergeführt wird.

Das Filtrat enthält die übrigen Metalle. Zur Bestimmung des Tellurs entfernt man die Salpetersäure durch Abdampfen, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und scheidet das Tellur durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit als metallisches Tellur ab. War die Auflösung verdünnt oder nur eine geringe Menge von Tellur vorhanden, so muss, um die vollständige Ausfällung zu ermöglichen, die Flüssigkeit mehrere Tage an einem warmen Orte stehen. Das ausgeschiedene Tellur wird durch Decantation mit schwefeliger Säure ausgewaschen und auf einem bei 100 ° C. getrockneten Filter bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Ist das Wismutherz goldhaltig, so wird das Gold gleichzeitig mit dem Tellur ausgeschieden. Man behandelt dann den gewogenen Niederschlag mit Salpetersäure, wodurch das Tellur gelöst wird, und bestimmt das rückständige Gold. Oder man löst beide Körper in Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch Eindampfen und reducirt die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von Eisenoxydulsulfat, wodurch nur metallisches Gold ausgeschieden wird.

Die Trennung der übrigen, in der von Tellur resp. Gold abfiltrirten Flüssigkeit befindlichen Metalle ergibt sich aus dem Vorhergegangenen.

Uranpecherz.

Uranoxyduloxyd mit schwankenden Mengen von Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen, Vanadin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Kalk, Magnesia, Natron, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser.

Enthält das Mineral Selen, so empfiehlt es sich zur Bestimmung desselben die fein gepulverte Substanz in einem Strome von Chlorgas zu erhitzen (p. 148); hierdurch wird

Digitized by Google

neben den Chlorverbindungen von Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel und Eisen, alles Selen als Chlorselen verflüchtigt. Nach beendigter Zersetzung wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit zur Verjagung des Chlors im Wasserbade schwach erwärmt und das Selen durch Reduction mit schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit als metallisches Selen gefällt. Man verfährt hierbei genau, wie bei der Bestimmung des Tellurs angegeben wurde (p. 171).

Das Vanadin wird ebenfalls zweckmässig in einer besonderen Menge der Substanz bestimmt. Man schmilzt die fein gepulverte Substanz in einem Silbertiegel etwa eine Stunde lang mit dem gleichen Gewicht von Kaliumnitrat und laugt mit Wasser aus, wodurch alles Vanadin als Kaliumvanadat in Auflösung geht. Aus dieser Flüssigkeit wird die Vanadinsäure, nach der Neutralisation mit Salpetersäure, durch Chlorammonium gefällt (p. 153).

Zur Bestimmung der übrigen Oxyde digerirt man die fein gepulverte Substanz mit Salpetersäure. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird derselbe durch Erwärmen mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt und die Kieselsäure abfiltrirt. Nach Verjagung der überschüssigen Säure reducirt man die Arsensäure zu arseniger Säure mit schwefeliger Säure und fällt die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle durch dieses Reagens. Arsen und Antimon (Selen) werden durch Digeriren der Schwefelmetalle mit Schwefelammonium, oder bei Gegenwart von Kupfer mit Schwefelnatrium, getrennt. Die im Schwefelalkali unlöslichen Schwefelmetalle löst man in Salpetersäure und trennt Wismuth und Blei nach der p. 42 angegebenen Methode. Das vom Wismuthoxychlorid erhaltene Filtrat enthält noch Kupfer, welches als Schwefelkupfer bestimmt wird (p. 36).

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Ammoniak, fügt Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium hinzu und zwar ersteres im Ueberschusse, um die Fällung des Urans durch

Digitized by Google

Schwefelammonium zu verhindern. Da bei einiger Menge von Eisen, Kobalt etc. jedoch leicht ein Theil des Urans bei den Schwefelmetallen zurückbleibt, so löst man diese in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure und scheidet Eisenoxyd und Uranoxyd (mit kleinen Mengen von Kobalt und Nickel) durch Ammoniak ab. Es ist, zur Entfernung der mitgefällten Oxyde von Kobalt und Nickel, nothwendig, den abfiltrirten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Um nun das Eisen von Uran zu trennen, glüht man die getrockneten Oxyde im Wasserstoffstrome, wodurch das Eisenoxyd zu Metall und das Uranoxyd zu Oxydul reducirt wird. Durch Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure geht das Eisen vollständig in Lösung. Das ungelöst zurückbleibende Uranoxydul (UO) wird nochmals im Wasserstoffstrome geglüht und als solches gewogen.

Die Hauptmenge des Urans befindet sich in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Schwefelammoniumflüssigkeit. Ist das Filtrat von etwas gelöstem Schwefelnickel braun gefärbt, so wird letzteres mit einigen Tropfen Quecksilberoxydulnitrat abgeschieden (p. 144). Man säuert dann die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, verjagt den Schwefelwasserstoff und fällt das Uran in dem Filtrat, nach vorheriger Oxydation mit Salpetersäure, durch Ammoniak. Das erhaltene Uranoxydhydrat wird durch Glühen im Wasserstoffstrome in Uranoxydul übergeführt.

Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Kalk werden in der vom Eisenoxyd-Uranoxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach dem p. 86 angegebenen Verfahren getrennt.

Die alkalischen Erden und Alkalien sind zum Theil in der vom Uranoxydhydratniederschlage, die grösste Menge des Kalks aber in der vom Eisenoxyd- Uranoxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit enthalten.

Kohlensäure und Schwefel werden in besonderen

Digitized by Google

Mengen, die erstere nach p. 20, der Schwefel nach p. 114 bestimmt.

Entwickelt das Mineral auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffgas, so muss das Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure modificirt werden. (Siehe Analyse der Soda.)

Wolfram.

Wolframsäure, Eisenoxydul, Manganoxydul (Kalk, Magnesia).

Das Mineral ist nur schwer durch Digeriren mit Säuren, jedoch leicht durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewicht von Kalium-Natriumcarbonat zersetzbar. Die in Wasser gelöste Schmelze enthält alles Wolfram als Kalium-(Natrium) wolframiat. Eisenoxyd, Manganoxyd etc. bleiben ungelöst zurück. Letztere werden nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, wie früher angegeben, getrennt (p 56).

Die Wolframsäure kann aus der alkalischen Flüssigkeit entweder als solche oder als wolframsaures Quecksilberoxydul abgeschieden werden.

Um die Wolframsäure als solche aus der alkalischen Lösung abzuscheiden, übersättigt man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand noch einige Zeit bei etwa 120° C. Die Chloralkalien werden in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst, die zurückbleibende Wolframsäure abfiltrirt, mit Chlorwasserstoffsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und bei Luftzutritt geglüht. Um eine Reduction der Säure durch die Filterkohle zu verhüten, empfiehlt es sich, das vom Niederschlage möglichst befreite Filter mit Ammoniumnitrat zu befeuchten und nach dem Trocknen am Platindraht einzuäschern. Ist die geglühte Wolframsäure nicht rein gelb, so wird dieselbe mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und das Glühen im offenen Tiegel wiederholt.

Zur Bestimmung der Wolframsäure als Quecksilber-

Digitized by Google

wolframiat neutralisirt man die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, vertreibt die absorbirte Kohlensäure durch Erwärmen und fügt eine genügende Menge von Quecksilberoxydulnitrat hinzu. Dann versetzt man tropfenweise mit Ammoniak, bis der Niederschlag eine braune Farbe annimmt. Nach dem Absitzen wird derselbe filtrirt und mit Waser, welchem man etwas Quecksilberoxydulnitratlösung zugefügt hat, vollständig ausgewaschen. Der nach dem Glühen bei Luftzutritt erhaltene Rückstand ist Wolframsäure (WO_3).

Scheelit.

Calciumwolframiat, zuweilen mit kleinen Mengen Magnesia und Kupferoxyd.

Der Scheelit kann durch Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure vollständig zersetzt werden. Man verdampft die Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 120° C. und übergiesst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Die hierbei zurückbleibende Wolframsäure wird, wie oben angegeben, bestimmt.

Kalk uud Magnesia werden in der von Wolframsäure abfiltrirten Flüssigkeit wie gewöhnlich bestimmt.

Enthält der Scheelit Kupferoxyd, so wird dieses vorher durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden.

Weichblei.

Ausser Blei geringe Mengen von Silber, Kupfer, Wismuth, Antimon (Arsen), Cadmium, Eisen, Zink, Nickel (Kobalt, Mangan).

Je nach der Reinheit des Bleis verwendet man 200—500 Grm.; gewöhnlich sind 200 Grm. Metall ausreichend. Man schlägt zuerst das zu untersuchende Blei, welches vorher gesäubert wird, auf einem Stahlambos zu einer dünnen Platte von etwa 0,5 Cm. Dicke aus und zerschneidet diese in Stücke von 2—3 Cm. Länge. Diese bringt man in eine Kochflasche[1]), übergiesst mit 250 CC. con-

1) Die Grösse der Kochflasche wählt man so, dass die Lösung von 200 Grm. Blei bis zu 1 Liter verdünnt werden kann.

Digitized by Google

centrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und fügt 500—600 CC. destillirtes Wasser hinzu. Das Lösen wird durch vorsichtiges Erwärmen im Wasser- oder Sandbade unterstützt. Wird die Gasentwickelung zu heftig, so setzt man den Kolben vom Sandbade kurze Zeit ab, jedoch nicht so lange, dass sich durch Abkühlung der Flüssigkeit Bleinitrat ausscheiden kann.

Die Lösung ist nach ungefähr 3 Stunden beendet und vollständig klar, vorausgesetzt, dass der Antimongehalt des Bleis 0,02—0,03 Proc. nicht übersteigt. Hat sich Bleiantimoniat ausgeschieden, so wird die Flüssigkeit filtrirt und der Rückstand vollständig mit Wasser ausgewaschen. Von der ferneren Behandlung dieses Rückstandes wird weiter unten noch die Rede sein. Man bringt nun die salpetersaure Lösung in einen 2 Liter fassenden, mit Marke versehenen Kolben und setzt 170 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 2 Thle. Wasser) hinzu, wodurch alles Blei als Sulfat gefällt wird und füllt bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Hat man den Inhalt gehörig umgeschüttelt, so lässt man den Niederschlag absitzen und kann nun mit Hülfe eines Hebers, welcher mit derselben Flüssigkeit angefüllt ist, den grösseren Theil der klaren Lösung abheben, ohne etwas von dem Bleisulfat mitzureissen. Von der klaren Flüssigkeit verdampft man 1750 CC. zur Trockne und erhitzt den Rückstand, bis die weissen Dämpfe des Schwefelsäurehydrats auftreten. Dann fügt man nach dem Erkalten 50—60 CC. Wasser hinzu und filtrirt die kleine Menge von Bleisulfat ab. Da letzteres noch geringe Mengen von Antimon enthalten kann, so wird das Bleisulfat in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Wasser stark verdünnt und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das Schwefelantimon wird durch Digeriren mit Schwefelammonium von dem Schwefelblei getrennt und aus dieser Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt (p. 38). Die angesäuerte Flüssigkeit wird einstweilen aufbewahrt. Man leitet nun in die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, indem man

Digitized by Google

dieselbe, zur leichteren Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, fortwährend auf etwa 70° C. erhitzt. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so filtrirt man ab, digerirt denselben mit einer Auflösung von Schwefelkalium oder -natrium und fällt im Filtrate die in Lösung übergegangenen Sulfide von Arsen und Antimon auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Man vereinigt nun diesen Niederschlag mit dem oben aus Schwefelammonium gefällten Schwefelantimon, wäscht mit Wasser aus und entfernt den beigemengten Schwefel durch Schwefelkohlenstoff, nachdem man entweder das Filter getrocknet oder das Wasser durch Auswaschen mit Alkohol verdrängt hat.

War beim Auflösen des Bleis in Salpetersäure Bleiantimoniat (welches auch etwas Arsen enthalten kann) zurückgeblieben (siehe oben), so wird dies in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Weinsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das erhaltene Schwefelantimon (Arsen) kann gleichzeitig mit den aus Schwefelkalium resp. Schwefelammonium gefällten Schwefelmetallen auf demselben Filter filtrirt werden.

Man übergiesst nun das getrocknete Filter in einem grösseren Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure. Ist die Papierfaser vollständig zerstört und der grösste Theil der Salpetersäure durch Abdampfen entfernt, so verdünnt man mit Wasser, fügt Natriumcarbonat in einigem Ueberschuss und etwas Natriumnitrat hinzu. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand geschmolzen und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Schmelze rein weiss erscheint. Die erkaltete Schmelze extrahirt man mit Wasser und wäscht das zurückbleibende Natriumantimoniat zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol vollständig aus. Der Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Weinsäure gelöst und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die von dem Natriumantimoniat abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben Natriumarsenat noch etwas Antimonsalz gelöst. Man verjagt den Alkohol durch Erhitzen, säuert mit

Digitized by Google

verdünnter Schwefelsäure an, entfernt die Salpetersäure durch Abdampfen und fällt Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff. (Siehe oben.) Die filtrirten und ausgewaschenen Schwefelmetalle übergiesst man auf dem Filter mit einer kalten, concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, wodurch das Arsensulfür gelöst wird und Antimonsulfür auf dem Filter zurückbleibt. Man wiederholt, zur vollständigen Entfernung des Arsens, die Operation noch einige Male, unter Anwendung geringer Mengen von Ammoniumcarbonatlösung. Aus dieser Lösung wird das Arsensulfür auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden, welches; nachdem die Kohlensäure durch Erwärmen verjagt und noch etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt wurde, auf einem gewogenen Filter filtrirt und bei 100° C. getrocknet wird.

Die beiden Antimonsulfür-Niederschläge werden abfiltrirt und ausgewaschen. Fresenius empfiehlt, das Filtriren des Schwefelantimons in diesem Falle durch eine kleine, unten ausgezogene Glasröhre, welche oberhalb der Verengung mit etwas Asbest lose verstopft ist, zu bewirken. Die Röhre wird vorher, nachdem sie durch schwaches Erhitzen getrocknet wurde, gewogen. Ist das Schwefelantimon ausgewaschen und die Röhre getrocknet, so leitet man einen Strom von trockner Kohlensäure hindurch, erhitzt das Schwefelantimon mit Hülfe einer kleinen Gasflamme, bis es schwarz geworden ist, entfernt dann die Kohlensäure mittels Durchsaugen von trockner Luft und wägt das Rohr zurück.

Oder man bringt das Schwefelantimon auf ein kleines Filterchen, wäscht mit Schwefelwasserstoff und Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser vollständig aus und übergiesst das Schwefelantimon auf dem Filter mit einer geringen Menge warmen Schwefelammoniums. Man lässt die Schwefelammoniumlösung in einen tarirten Porzellantiegel ablaufen, wäscht das Filter mit Wasser aus und verdampft im Wasserbade. Das rückständige Schwefelantimon lässt sich nun durch

Digitized by Google

Digeriren mit Salpetersäure leicht in Antimonoxydantimoniat überführen. (Siehe p. 39.)

Die Resultate fallen fast ebenso genau aus, wenn man das Schwefelantimon maassanalytisch bestimmt (p. 156).

Anstatt Antimon und Arsen auf vorstehende Art zu trennen, kann man auch die Sulfüre in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat lösen und die Arsensäure, nach dem Versetzen der Flüssigkeit mit Weinsäure, als Ammonium-Magnesiumarsenat fällen (p. 54). Das in der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelantimon wird dann, wie oben angegeben, bestimmt.

Die in Schwefelkalium unlöslichen Schwefelverbindungen von Kupfer, Cadmium etc. löst man in verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und 2 Thle. Wasser) und verdampft die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, bis weisse Schwefelsäuredämpfe auftreten. Bleibt beim Lösen des Rückstandes in Wasser etwas Bleisulfat ungelöst zurück, so wird dasselbe abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Zur Trennung des Wismuths von den anderen Metallen neutralisirt man die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, so dass sie noch schwach sauer reagirt, fügt etwas Cyankalium hinzu und erwärmt schwach im Wasserbade. Das Kaliumwismuthcyanür wird nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Wismuth als Carbonat gefällt. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung mit Ammoniumcarbonat in ganz geringem Ueberschuss und erhitzt längere Zeit bis zum Kochen. Das Wismuthcarbonat wird abfiltrirt, ausgewaschen und geglüht. Der Rückstand ist Wismuthoxyd (Bi_2O_3).

Die von Kaliumwismuthcyanür abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man, um die Fällung des Kupfers zu verhindern, noch mit etwas Cyankalium und fügt einige Tropfen Schwefelkalium oder Schwefelnatrium hinzu, filtrirt den Niederschlag von Schwefelsilber und Schwefelcadmium ab, wäscht mit Wasser vollständig aus und löst denselben in verdünnter Salpetersäure. Das Silber wird auf Zusatz von einigen

Digitized by Google

Tropfen Chlorwasserstoffsäure gefällt (p. 34)[1]) und in dem durch Abdampfen concentrirten Filtrate das Cadmium als Carbonat gefällt (p. 50).

In der von Schwefelsilber, Schwefelcadmium abfiltrirten Flüssigkeit ist noch das Kupfer vorhanden. Man säuert dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure an, erhitzt, bis der Geruch nach Blausäure vollständig verschwunden ist, und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas (p. 34).

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage ursprünglich abfiltrirte Flüssigkeit, welche Zink, Eisen etc. enthält, versetzt man mit Ammoniak und Schwefelammonium und filtrirt die erhaltenen Schwefelmetalle ab. Geht hierbei, was gewöhnlich der Fall ist, etwas Schwefelnickel in Lösung, so wird dasselbe nach dem p. 144 angegebenen Verfahren aus dem Filtrat abgeschieden.

Durch Behandeln der Schwefelmetalle mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser (siehe p. 86), was direct auf dem Filter geschehen kann, gehen Eisen, Zink und Mangan in Lösung. Der Rückstand ist Schwefelkobalt und -nickel. Man oxydirt die Lösung mit Salpetersäure und trennt Eisen und Zink durch wiederholtes Fällen mit Ammoniak (p. 91). Das Eisenoxyd wird geglüht und gewogen.

Das vom Eisenoxyd erhaltene Filtrat säuert man mit Essigsäure an und fällt das Zink durch Schwefelwasserstoff (p. 91). Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt und das Schwefelzink gewogen.

Zur Bestimmung des Mangans wird das vom Schwefelzink erhaltene Filtrat durch Abdampfen concentrirt, mit

1) Der Silbergehalt wird am Genauesten durch Abtreiben von 50 Grm. Blei ermittelt (p. 163). Zur gewichtsanalytischen Bestimmung versetzt man die mit Wasser stark verdünnte Lösung von 200 Grm. Blei in Salpetersäure mit einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure und filtrirt nach dem vollständigen Absitzen das erhaltene Chlorsilber ab. Dasselbe wird durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Silber übergeführt.

Digitized by Google

Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und das Schwefelmangan nach 24stündigem Stehen abfiltrirt. Dasselbe wird, wie p. 8 angegeben wurde, bestimmt.

Die in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Schwefelverbindungen von Kobalt und Nickel löst man in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure, dampft bis fast zur Trockne ab und versetzt mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Entsteht hierdurch ein geringer Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt und in dem Filtrat Kobalt und Nickel durch Kochen mit Kalilauge gefällt. (Siehe p. 145.)

Bei der Berechnung der Analyse ist der Raum, welchen das Bleisulfat in der Flüssigkeit einnimmt, zu berücksichtigen. 100 Grm. Blei in Bleisulfat umgewandelt nehmen 23 CC., 200 Grm. also 46 CC. Raum ein. Bei der Berechnung sind demnach die 1750 CC. nicht auf 2000 CC., sondern auf 2000 — 46 = 1954 CC. oder auf 179,12 Grm. Weichblei zu beziehen.

Die Analyse des Werkbleis kann nach demselben Gange ausgeführt werden; es genügen hierzu schon 10—50 Grm. Substanz. Enthält das Blei Schwefel, so wird derselbe nach dem p. 115 angegebenen Verfahren bestimmt.

Hartblei.

Bei der Analyse von Hartblei handelt es sich in der Regel nur um Bestimmung des Antimongehaltes. Man kann hierzu folgendes Verfahren anwenden. 2 Grm. des zu linsengrossen Stückchen zerkleinerten Hartbleis werden in einem Porzellantiegel mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Soda und Schwefel geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und die Lösung nach dem Absitzen des Rückstandes in ein Kölbchen von 250 CC. abgegossen. Den Rückstand digerirt man noch mit Schwefelkalium oder -natrium, bringt diese Flüssigkeit ebenfalls in den Kolben und verdünnt bis zur Marke. 100 CC. der durch ein trocknes Filter abfiltrirten Schwefelnatriumlösung

Digitized by Google

werden mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der ausgewaschene Niederschlag nach dem Trocknen durch Schwefelkohlenstoff von dem überschüssigen Schwefel befreit. Das Schwefelantimon wird in starker Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Weinsäure gelöst, mit Natriumhydrocarbonat übersättigt und nach dem Versetzen mit Stärkekleister mit Jodlösung titrirt. Im Uebrigen verweise ich auf das p. 156 Gesagte.

Die Bestimmung der übrigen im Hartblei vorhandenen Metalle, welche nach dem Behandeln der oben erhaltenen Schmelze ungelöst zurückbleiben, ist nach den bekannten Methoden auszuführen. Man kann auch eine neue Quantität des Metalls in Salpetersäure lösen und die Analyse wie die des Weichbleis ausführen.

Antimon [1]).

Die Untersuchung des metallischen Antimons kann nach derselben Methode wie die des Hartbleis ausgeführt werden. Schmilzt man mit Soda und Schwefel, so enthält der beim Behandeln der Schmelze mit Wasser erhaltene Rückstand die Schwefelverbindungen von Blei, Cadmium, Kupfer, Wismuth, Eisen, Nickel, Mangan und Zink. Die Lösung enthält Antimon, Zinn und Arsen, welch letztere nach der p. 52 angegebenen Methode getrennt werden.

Den Schwefelgehalt bestimmt man nach dem p. 115 angegebenen Verfahren, man wendet zur Zersetzung ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure an.

Rohzink.

Dasselbe enthält zwischen 0,5—2 Proc. Blei, ferner stets Eisen, Cadmium, Arsen und zuweilen Antimon, Mangan, Kupfer, Zinn und Schwefel.

Ein 50—100 Grm. wiegendes Stück Zink wird an einem

1) Zur Bestimmung des Antimons in den Antimonschlacken verfährt man, wie bei Hartblei angegeben wurde.

Digitized by Google

Platindrahte in ein geräumiges Becherglas gehängt, welches mit verdünnter Schwefelsäure zu drei Viertel gefüllt ist, so dass das Zinkstück etwa zur Hälfte in die Flüssigkeit eintaucht. Nachdem sich eine genügende Menge des Metalls gelöst hat, filtrirt man die Flüssigkeit rasch durch ein Faltenfilter ab und wäscht aus. Es gelingt auf diese Art eine reine Auflösung von Zinksulfat zu erhalten, da, so lange noch Zink vorhanden ist, keine anderen Metalle in Schwefelsäure gelöst werden. Die das Zink verunreinigenden Metalle lagern sich theilweise an das Zink ab oder bleiben nach dem Filtriren auf dem Filter zurück. Das ungelöste Zink wird von dem schwammartigen Ansatze befreit, mit Wasser abgespült, getrocknet und gewogen. Die in Lösung übergegangene Menge von Zink ergibt sich dann aus der Differenz.

Die schwammartige Masse, sowie den auf dem Filter befindlichen Rückstand digerirt man mit Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Löst man den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, so bleibt etwa vorhandenes Zinn als Oxyd mit Antimonoxyd, Kieselsäure und Kohle zurück. Der abfiltrirte Niederschlag wird ausgewaschen und, nachdem das trockne Filter eingeäschert wurde, im Silbertiegel mit Natronhydrat geschmolzen. Antimon und Zinn werden dann, wie p. 51 angegeben, getrennt.

Bei einem Gehalt an Kieselsäure und Kohle ist es zweckmässig, diese Bestandtheile in einer besondern Probe der in Salpetersäure gelösten Substanz zu bestimmen. Die Flüssigkeit wird abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erwärmt, wobei Kieselsäure und Kohle zurückbleiben, welche abfiltrirt und ausgewaschen werden. Die Kohle wird durch Verbrennen in Sauerstoffgas bestimmt (p. 198) und die im Porzellanschiffchen zurückbleibende Kieselsäure gewogen. Die erhaltene Kieselsäure ist auf ihre Reinheit zu prüfen.

Die von Zinnoxyd abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Schwefelwasserstoffgas, indem man dieselbe auf ungefähr 70° C. erhitzt, und digerirt die erhaltenen Schwefel-

Digitized by Google

metalle mit Schwefelkalium. Da beim Auflösen des Metalls Arsen und Antimon als Arsen- und Antimonwasserstoff theilweise entweichen, so müssen diese Körper in einer besondern Probe bestimmt werden (siehe weiter unten).

Die in Schwefelkalium ungelöst zurückgebliebenen Schwefelmetalle werden in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure, abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser und Alkohol aufgenommen und das Bleisulfat mit verdünntem Alkohol ausgewaschen (p. 35).

In der vom Bleisulfat abfiltrirten Lösung verjagt man zuvörderst den Alkohol, versetzt dann mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und filtrirt nach längerem Erhitzen das Cadmiumcarbonat ab. Letzteres wird wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung wiederholt. Der geglühte Niederschlag ist Cadmiumoxyd (p. 50).

Zur Bestimmung des Kupfers wird das erhaltene Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt (p. 34).

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Metalle der Schwefelammoniumgruppe enthält, wird mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Die erhaltenen Schwefelmetalle werden, wie beim Weichblei angegeben, getrennt.

Zur Bestimmung von Antimon und Arsen löst man 25—50 Grm. Zink in Königswasser, verdampft die überschüssige Säure und fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas. Die Trennung wird nach dem p. 143 beschriebenen Verfahren bewirkt. Ist Zinn vorhanden, so geht dies ebenfalls in den Schwefelwasserstoff-Niederschlag über und muss dann die p. 52 angegebene Trennungsmethode angewendet werden.

Entwickelt das Zink mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas, was man durch Einleiten des Wasserstoffgases in alkalische Bleilösung constatiren kann,

Digitized by Google

so wird der Schwefel nach dem p. 115 angegebenen Verfahren bestimmt.

Schwarzkupfer.

Kupfer, Eisen, Blei, Silber, Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Nickel, Kobalt, Calcium, Magnesium und Schwefel.

Man löst ungefähr 10 Grm. in verdünnter Salpetersäure und dampft auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ab. Den Rückstand übergiesst man mit einer zur Lösung des Kupfersulfats hinreichenden Menge von Wasser und fügt noch etwas Alkohol hinzu. Bei einiger Menge des letzteren scheiden sich Krystalle von Kupfersulfat aus, die nur schwer in Lösung zu bringen sind. Es ist daher rathsam, das ungelöst zurückbleibende Bleisulfat zuerst mit geringen Quantitäten schwefelsäurehaltigen Wassers und erst dann mit Alkohol auszuwaschen, wenn fast alles Kupfersulfat ins Filtrat übergegangen ist. Das erhaltene Filtrat wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, während man die Flüssigkeit andauernd auf etwa 70° C. erwärmt. Durch Digeriren der erhaltenen Schwefelmetalle mit Schwefelkalium oder -natrium gehen Arsen und Antimon in Auflösung, welche nach den bekannten Methoden getrennt werden (p. 143).

Die in Schwefelkalium unlöslichen Schwefelmetalle werden in Salpetersäure gelöst und zur Trockne verdampft. Behandelt man den Rückstand mit Wasser und fügt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, so gehen Kupfer und Wismuth in Lösung. Das Silber bleibt als Chlorsilber ungelöst zurück.

Zur quantitativen Bestimmung des Silbers verwendet man die Auflösung einer grösseren Menge von Kupfer und verfährt wie beim Weichblei angegeben wurde (p. 180).

Das Wismuth wird in dem vom Chlorsilber erhaltenen Filtrat als Wismuthoxychlorid abgeschieden (p. 44).

Die Menge des Kupfers ergibt sich aus der Differenz. Will man dasselbe direct bestimmen, so bringt man das

Digitized by Google

Filtrat auf ein bestimmtes Volumen und fällt einen aliquoten Theil mit Schwefelwasserstoffgas.

Die Metalle der Schwefelammonium-Gruppe (Zink, Nickel etc.) werden in dem vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage erhaltenen Filtrat, nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak, durch Schwefelammonium gefällt. Die Trennung dieser Körper ergibt sich aus dem früher Gesagten.

Calcium und Magnesium sind in dem schwefelammoniumhaltigen Filtrat enthalten. Die weitere Behandlung der Flüssigkeit behufs Trennung dieser Körper siehe p. 58.

Der Schwefel kann entweder durch Fällen der salpetersauren Auflösung mit Chlorbaryum oder, was entschieden vorzuziehen ist, nach dem p. 115 angegebenen Verfahren bestimmt werden. Im letzteren Falle verwendet man zur Auflösung des Kupfers rauchende Chlorwasserstoffsäure.

Gaarkupfer.

Dasselbe enthält ausser den im Schwarzkupfer enthaltenen Metallen (jedoch in geringerer Menge) noch Kupferoxydul und krystallisirtes Nickeloxydul.

In Betreff der Bestimmung der im Schwarzkupfer enthaltenen Metalle verweise ich auf das vorige Beispiel. Zur Bestimmung des Kupferoxyduls kann man eine gewogene Menge des Kupfers im Wasserstoffstrome glühen, wodurch das Kupferoxydul zu Kupfer reducirt wird. Aus dem Gewichtsverluste lässt sich dann der Kupferoxydulgehalt leicht berechnen. Diese Methode ist jedoch nur ananwendbar, wenn das Metall keinen Schwefel, Arsen oder Antimon enthält. Ist das Kupfer frei von Arsen und Antimon und enthält dasselbe Schwefel, so lässt sich die Methode noch anwenden, wenn man die Substanz in einem Porzellanschiffchen abwiegt und dieses in einem Porzellanrohr einschiebt. Man verbindet dann das eine Ende der Röhre mit einem Wasserstoffapparat, das andere Ende mit einer, mit salzsaurem Brom gefüllten Absorptionsröhre (p. 115). Man

Digitized by Google

hat dann nur nöthig, nach der Zersetzung die Menge gebildeter Schwefelsäure zu bestimmen und die letzterer entsprechende Menge Schwefel dem erhaltenen Gewichtsverlust hinzu zu addiren.

Eine andere Bestimmungsmethode, von Aubel, basirt darauf, dass sich einerseits Kupferoxydul und Schwefelsäure zu Kupfer und Kupfersulfat und andererseits Kupfer und Silbersulfat zu Silber und Kupfersulfat umsetzen:



$$Cu_2O + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + H_2O.$$



$$Cu + Ag_2SO_4 = 2\ Ag + CuSO_4.$$

216 Thle. ausgeschiedenen Silbers entsprechen demnach 142 Kupferoxydul.

Nach Aubel mengt man 0,5 Grm. des feingefeilten Kupfers mit 2,6 Grm. Silbersulfat und fügt 15 CC. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,13 hinzu. Man lässt das Ganze etwa 8 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, indem man die Masse häufig umrührt. Nach beendigter Zersetzung wird das metallische Silber ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Zinn.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen sind Kupfer, Blei, Wismuth, Eisen, Zink, Arsen und Antimon.

Oxydirt man das Metall durch verdünnte Salpetersäure, so bleibt nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure das Zinn vollständig als Oxyd zurück. Dieses enthält indess noch immer wägbare Mengen der anderen Metalle, besonders Kupfer, Blei und Antimon. Durch Schmelzen des ausgewaschenen Rückstandes mit Soda und Schwefel (p. 40) und nachherigem Auslaugen mit Wasser bleiben die beiden ersten Metalle als Schwefelverbindungen zurück; die in Lösung befindlichen Sulfide von Zinn und Antimon werden mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und nach p. 51 getrennt.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelmetalle werden in Salpetersäure gelöst und der Hauptlösung hinzugefügt.

Digitized by Google

Die Methode der Analyse ergibt sich aus den vorhergegangenen Beispielen.

Wismuth.

Enthält Blei, Silber, Kupfer, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel und Schwefel.

Man löst eine grössere Quantität des Metalls in verdünnter Salpetersäure und fällt nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure die geringe Menge Silber durch Chlorwasserstoffsäure. Von der letzteren muss soviel hinzugefügt werden, dass beim Verdünnen mit Wasser kein Wismuthoxychlorid ausfällt.

In der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Wismuth als Oxychlorid (p. 44).

Das Filtrat enthält die übrigen Körper, welche nach den bekannten Methoden getrennt werden.

Silber.

Dasselbe enthält gewöhnlich Spuren von Gold, Blei, Kupfer, Antimon und Arsen.

Zur Bestimmung des Goldgehaltes löst man 25—50 Grm. in verdünnter, chlorfreier Salpetersäure und bestimmt das Gold, wie beim Bleiglanz angegeben wurde (p. 164).

Würfelnickel.

Enthält Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Kobalt, Schwefel (Kohle) und Kieselsäure.

Bezüglich der Methode der Analyse verweise ich auf Nickelstein (p. 143).

Roheisen (Stahl).

Bei der vollständigen Analyse desselben sind zu berücksichtigen: Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Chrom, Aluminium, Titan, Antimon,

Digitized by Google

Arsen, Calcium, Magnesium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff, letzterer theils chemisch gebunden, theils als Graphit vorhanden.

Bestimmung von Eisen, Mangan, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel, Chrom, Titan, Calcium, Magnesium und Silicium.

Ungefähr 10 Grm. Eisenpulver oder Bohrspähne werden in einer grossen Platinschale oder auch in einer guten Porzellanschale in Chlorwasserstoffsäure gelöst und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Nachdem man den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet hat, löst man denselben in Wasser und filtrirt das Ungelöste ab. Der Rückstand enthält neben Kieselsäure (und Kieseloxyd) noch den im Eisen vorhandenen Graphit, ferner Titaneisen, Chromeisen, Phosphor- und Kohlenstoffeisen. Nach dem Trocknen äschert man das Filter sammt Niederschlag im Platintiegel ein und schmilzt mit dem gleichen Gewicht eines Gemisches aus gleichen Theilen Soda und Salpeter[1]). Die Schmelze wird, nachdem sie durch Auslaugen mit Wasser aus dem Platintiegel entfernt wurde[2]), in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Kieselsäure durch Eindampfen der Flüssigkeit abgeschieden (siehe p. 123). Den Rückstand löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Kieselsäure ab, fügt das Filtrat der Haupteisenlösung hinzu und bringt letztere auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 CC.). Die Kieselsäure ist auf einen Gehalt an Titansäure zu prüfen (p. 106).

Die chlorwasserstoffsaure Lösung enthält ausser den vorhandenen Metallen noch den Rest von Kieselsäure und

---

1) Bei Eisenproben, welche keinen Graphit enthalten (z. B. Spiegeleisen) und überhaupt nur wenig gefärbten Rückstand beim Lösen hinterlassen, kann das Schmelzen auch mit Kaliumhydrosulfat geschehen.

2) Behandelt man die Schmelze direct im Platintiegel mit Chlorwasserstoffsäure, so können, da die Schmelze gewöhnlich Kaliumnitrit enthält, beträchtliche Mengen von Platinchlorid in Lösung gehen.

Digitized by Google

Titansäure. Man kann die Bestimmung der letzteren mit der des Aluminiums und Chroms vereinigen. Zu diesem Zwecke oxydirt man einen aliquoten Theil der Lösung (etwa 200 CC.) mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat und fällt mit Ammoniak (am Besten in einer Platin- oder Porzellanschale). Die Flüssigkeit erhitzt man so lange, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt den Niederschlag (welcher Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure und Titansäure enthält) ab und schmilzt denselben im Platintiegel mit Kaliumhydrosulfat. Die Schmelze laugt man mit kaltem Wasser aus, filtrirt die Kieselsäure ab und scheidet im Filtrate die Titansäure nach dem p. 107 angegebenen Verfahren ab.

Zur Trennung des Eisenoxyds von Thonerde und Chromoxyd versetzt man die von Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit mit soviel Weinsäure, dass auf Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction keine Fällung entsteht, und fällt dann das Eisen in einem verschliessbaren Kolben auf Zusatz von Schwefelammonium. Das Schwefeleisen wird nicht eher filtrirt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rein gelb erscheint. Das Filtrat enthält die Thonerde, das Chromoxyd und die vorhandene Phosphorsäure. Man verdampft dasselbe in einer Platinschale auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat und Kaliumchlorat zur Trockne und glüht den Rückstand zur Oxydation der Kohle auf Zusatz von Ammoniumsulfat resp. Ammoniumnitrat (siehe p. 134). Der Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat versetzt, bis sie eben alkalisch reagirt, wodurch Thonerde und Chromoxyd (nebst Phosphorsäure) gefällt werden. Fügt man zu dieser Flüssigkeit Bromwasser in genügender Menge und erwärmt, so geht Chromsäure in Auflösung, welche in dem Filtrate nach dem p. 74 angegebenen Verfahren als Baryumchromat bestimmt wird.

Der abfiltrirte Thonerdeniederschlag enthält noch Phosphorsäure. Derselbe wird vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Nieder-

Digitized by Google

schlag wird dann in Salpetersäure gelöst, die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat gefällt (p. 12) und in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung von *Mangan*, *Zink* etc. wird ein aliquoter Theil der chlorwasserstoffsauren Lösung, etwa 250 CC. mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydirt und Eisenoxyd und Thonerde von Mangan, Zink etc., nach vorherigem Zusatze eines Ueberschusses von Chlorammonium, durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat getrennt[1]) (p. 57). Da die Auflösung relativ viel Eisen neben Mangan enthält, so muss die Fällung des Eisens in stark verdünnter Flüssigkeit vorgenommen werden und dürfen höchstens 3,5 Grm. Eisenoxyd auf 1 Liter Flüssigkeit kommen. Der Eisenoxydniederschlag wird durch Decantation mit heissem Wasser, zuletzt auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, vollständig ausgewaschen, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und die geringe Menge der in das Filtrat übergegangenen Thonerde (Eisenoxyd) durch Ammoniak gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Das erhaltene Filtrat versetzt man in einem verschliessbaren Becherkolben mit gelblichem Schwefelammonium (siehe p. 58 Anmerkung) in geringem Ueberschuss, lässt die Flüssigkeit so lange stehen, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat und filtrirt dann ab. Man wäscht den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Chlorammonium zufügt, rein aus, spritzt denselben vollständig in eine Porzellanschale und übergiesst mit Essigsäure. Hierdurch geht fast alles Schwefelmangan in Auflösung, während noch ein Rest mit dem Schwefelnickel,

---

1) Wendet man zur Trennung des Eisens von Mangan Natriumcarbonat und Natriumacetat resp. Ammoniumacetat an (p. 58), so enthält das Eisenoxydacetat, besonders wenn, wie im vorliegenden Falle, viel Eisen neben Mangan vorhanden ist, stets noch wägbare Mengen von Mangan.

Digitized by Google

-kobalt, -zink und -kupfer[1]) ungelöst zurückbleibt. Man filtrirt jetzt die essigsaure Lösung ab, wäscht den Rückstand aus und suspendirt denselben in mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser (p. 86), wodurch der Rest des Mangans nebst Zink in Lösung geht; Schwefelnickel, Schwefelkobalt und Schwefelkupfer bleiben ungelöst zurück. Mangan und Zink werden in der von Schwefelwasserstoff befreiten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit durch Kochen mit Kalilauge getrennt und der geringe Niederschlag von Manganoxydulhydrat der essigsauren Manganlösung zugefügt. Aus dieser Lösung kann das Mangan entweder als Schwefelmangan oder als Carbonat gefällt werden (p. 8).

Das Zink wird in dem alkalischen Filtrat, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelzink bestimmt.

Die nach dem Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zurückgebliebenen Sulfüre von Kobalt, Nickel und Kupfer werden in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure gelöst und das Kupfer, nach dem Verdampfen der Salpetersäure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. In dem Filtrate wird der Schwefelwasserstoff entfernt und Nickel und Kobalt durch Kalilauge als Oxydhydrate gefällt. Diese Metalle sind gewöhnlich in solch geringer Menge vorhanden, dass es unnütz erscheint, die gewogenen Oxyde noch ferner zu trennen, was indess nach p. 145 vorgenommen werden kann.

Der Gehalt an Eisen im Roheisen wird gewöhnlich aus der Differenz berechnet. Zur directen Bestimmung desselben kann ein Theil der chlorwasserstoffsauren Auflösung entweder mit Chamäleon (p. 59) oder Zinnchlorür (p. 64) titrirt werden. Bei Anwendung der ersteren Methode ist es rathsam, da die in der Flüssigkeit absorbirten Kohlenwasserstoffe leicht zersetzend auf Chamäleon einwirken können, die verdünnte Lösung vorher längere Zeit zu kochen und

1) Das Kupfer wird in einer anderen Probe des Eisens bestimmt (siehe p. 194).

Digitized by Google

und dann auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einzudampfen. Es ist selbstverständlich, dass die Auflösung vor der Titrirung mit Chamäleon durch Zink reducirt werden muss.

In dem von dem Schwefelammoniumniederschlage erhaltenen Filtrat sind noch die **alkalischen Erden** enthalten. Man säuert dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure an, verdampft das Filtrat zur Trockne, verjagt die Ammoniaksalze durch Glühen und trennt in der Lösung des Rückstandes Kalk und Magnesia nach p. 19.

Alleinige Bestimmung des Mangans.

Bei der Analyse von Roheisen handelt es sich häufig nur um Bestimmung des Mangans, und es kann dann ein bedeutend kürzerer Weg eingeschlagen werden. Wie man hierzu, unter Beibehaltung der vorhin beschriebenen Trennungsmethode des Eisens von Mangan, verfährt, ist leicht ersichtlich. Hat man die Kieselsäure abgeschieden, so fällt man das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas. Die von Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes erhitzt, mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydirt und das Eisen, wie vorhin angegeben, gefällt. Das vom Eisenoxydniederschlage erhaltene Filtrat wird, nachdem es concentrirt und die geringeMenge von Thonerde (Eisenoxyd) durch doppelte Fällung mit Ammoniak entfernt wurde, mit Schwefelammonium versetzt. Gewöhnlich sind Kobalt, Nickel oder Zink in so geringer Menge vorhanden, dass das erhaltene Schwefelmangan direct gewogen werden kann. Ist dies nicht der Fall, so wird der Niederschlag in Wasser suspendirt, mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt (p. 86). Das Mangan wird dann in der von Schwefelkobalt und Schwefelnickel abfiltrirten Flüssigkeit wieder als Schwefelmangan gefällt. Der geglühte Niederschlag ist auf einen Gehalt an Zink zu prüfen.

Zu einer solchen Bestimmung verwendet man 2—3 Grm. Eisen.

Digitized by Google

Wenn man zur Trennung des Eisens von Mangan statt Ammoniumcarbonat, Natriumacetat anwendet, so kann das Mangan auch als Superoxydhydrat durch Brom abgeschieden und als Manganoxyduloxyd bestimmt werden (p. 117).

Die Trennung des Eisens von Mangan durch Fällen mit Natriumacetat ist, wie bereits p. 191 angedeutet wurde, nicht so genau wie die durch Ammoniumcarbonat, und es bleibt stets ein Theil des Mangans bei dem Eisenacetat zurück. Wenn es daher auf grosse Genauigkeit ankommt, so muss der Eisenniederschlag, nachdem derselbe durch Decantation mit Wasser unvollständig ausgewaschen wurde, nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Trennung wiederholt werden.

Bestimmung von Kupfer, Arsen und Antimon (auch Phosphor).

Man löst ungefähr 10 Grm. Roheisen in einem geräumigen Becherkolben in Königswasser, verdampft, nachdem keine Einwirkung mehr sichtbar ist, im Wasserbade zur Trockne und erwärmt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Den in Königswasser unlöslichen Rückstand schmilzt man mit Soda und Salpeter und fügt die wässerige Lösung der Schmelze der chlorwasserstoffsauren Auflösung hinzu. Nachdem man das Eisenchlorid und die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit in Eisenchlorür und arsenige Säure übergeführt hat, sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas und filtrirt die erhaltenen Schwefelmetalle ab. Durch Digeriren des Niederschlages mit Schwefelkalium gehen Arsen und Antimon in Lösung, welche, wie p. 143 angegeben, wieder gefällt und bestimmt werden. Das in Schwefelkalium unlösliche Schwefelkupfer wird nach dem vollständigen Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen (p. 36).

Wenn, zur vollständigen Analyse, Kupfer, Arsen etc., bestimmt werden, so kann die von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auch zur Bestimmung der Phosphorsäure dienen, während man sonst das weiter

Digitized by Google

unten angegebene, kürzere Verfahren einschlägt. Man verjagt dann den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, was sich durch Einleiten von Kohlensäuregas beschleunigen lässt, versetzt mit einer zur Bindung der Phosphorsäure genügenden Menge Eisenchlorid, neutralisirt mit Natriumcarbonat und fügt festes Baryumcarbonat hinzu. Die Fällung selbst nimmt man in einem verschliessbaren Gefäss vor und lässt so lange stehen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag von Eisenphosphat, Eisenoxydhydrat, Baryumcarbonat etc. ab, löst ihn in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und fällt, nachdem man das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure entfernt hat, im Filtrate die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (siehe p. 12).

Bestimmung des Schwefels.

Dieselbe wird genau nach dem p. 115 beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Durch die Einwirkung der beim Auflösen des Eisens auftretenden Kohlenwasserstoffe auf das Brom scheiden sich in der Absorptionsröhre rothgelbe, ölartige Tropfen von Brompropylen [1]) etc. aus, welche beim nachherigen Erhitzen der Flüssigkeit wieder verschwinden.

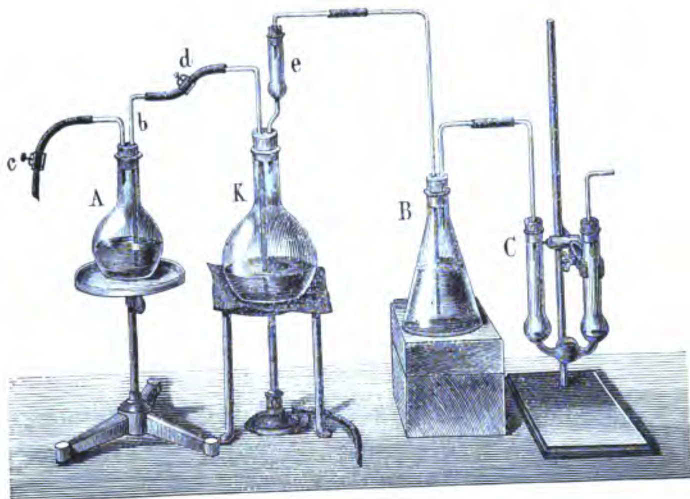
Fresenius leitet zur Bestimmung des Schwefels, das, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sich entwickelnde Gemenge von Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffen in eine alkalische Bleilösung und bedient sich hierzu des Fig. 17 abgebildeten Apparates.

In die Kochflasche *K* bringt man die abgewogene Menge von Eisen, welche man mit etwas Wasser übergiesst, in *A* die zur Lösung des Eisens dienende Chlorwasserstoffsäure und in *B* und *C* eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge. Man zieht nun die Röhre *b*, sofern sie in die Chlorwasserstoffsäure eintauchte, aus der Flüssigkeit heraus, öffnet den Quetschhahn bei *c* und füllt den ganzen Apparat mit durch Quecksilberchlorid und Natronkalk gereinigtem

1) Cloëz, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft. VII. 823.

Digitized by Google

Fig. 17.



Wasserstoffgas. Ist dies geschehen, so drückt man die Röhre *b* in die Flüssigkeit ein und öffnet wieder den Quetschhahn bei *c*, wodurch ein Quantum der in *A* befindlichen Säure nach *K* hinüberfliesst, schliesst nun den Quetschhahn bei *d* und befördert die Auflösung des Eisens durch Erwärmen. Ist keine genügende Menge von Säure vorhanden, so öffnet man wieder den Quetschhahn bei *c* und *d* und verfährt wie vorhin. Nach beendigter Lösung zieht man die Röhre *b* wieder aus der Flüssigkeit heraus, leitet einen Strom von Wasserstoffgas durch den Apparat und erhitzt die in *K* befindliche Eisenlösung zum Kochen.

Man filtrirt nun das in *B* und *C* befindliche Schwefelblei ab und schmilzt den trocknen Niederschlag mit etwas Soda und Salpeter. Die wässerige Lösung der Schmelze enthält die Schwefelsäure. Um die kleinen Mengen des in Lösung übergegangenen Bleis zu entfernen, leitet man Kohlensäure ein, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und verdampft zur Trockne. In der wässerigen, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung des Rückstandes fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Digitized by Google

Da es bei schwer auflösbarem Eisen möglich ist, dass die in *B* befindliche Flüssigkeit durch die mit übergehende Säure sauer und das Schwefelblei theilweise gelöst wird, so empfiehlt Fresenius für diese Fälle die Kochflasche mit einem aufwärts gerichteten Kühler zu verbinden. (Siehe p. 206.)

Gintl schlägt zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen folgende Methode vor. Man übergiesst das gepulverte Eisen mit der 20fachen Menge einer ziemlich concentrirten, möglichst neutralen Lösung von Eisenchlorid und digerirt 8—10 Stunden lang bei einer Temperatur von 25—30° C. Es geht hierdurch fast alles Eisen als Chlorür in Auflösung, während der Rückstand neben etwas unzersetztem Eisen, sowie Graphit und Phosphoreisen, sämmtlichen Schwefel enthält. Der Rückstand wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit einem Gemisch von drei Theilen Salpeter und einem Theil Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen. Zur Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure wird der wässerige Auszug der Schmelze nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wie vorhin behandelt.

Bestimmung des Phosphors.

Man digerirt etwa 5 Grm. Roheisen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, am Besten in einer Platinschale, und verdampft, zur Abscheidung der Kieselsäure, im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Unlösliche abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniummolybdat gefällt. Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand enthält gewöhnlich noch etwas Phosphor. Man äschert deshalb das Filter im Platintiegel ein und schmilzt mit dem gleichen Gewicht von Soda und Salpeter. Die wässerige Lösung der Schmelze wird nach dem Abfiltriren mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft und die von der Kieselsäure abfiltrirte wässerige Lösung der übrigen Auflösung hinzugefügt.

Gintl verfährt zur Bestimmung des Phosphors nach derselben Methode, wie beim Schwefel angegeben wurde. Nach Abscheidung der Kieselsäure im wässerigen Auszug

Digitized by Google

der Schmelze wird der Rückstand in Wasser auf Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wie vorhin gefällt.

Bestimmung des Kohlenstoffs.

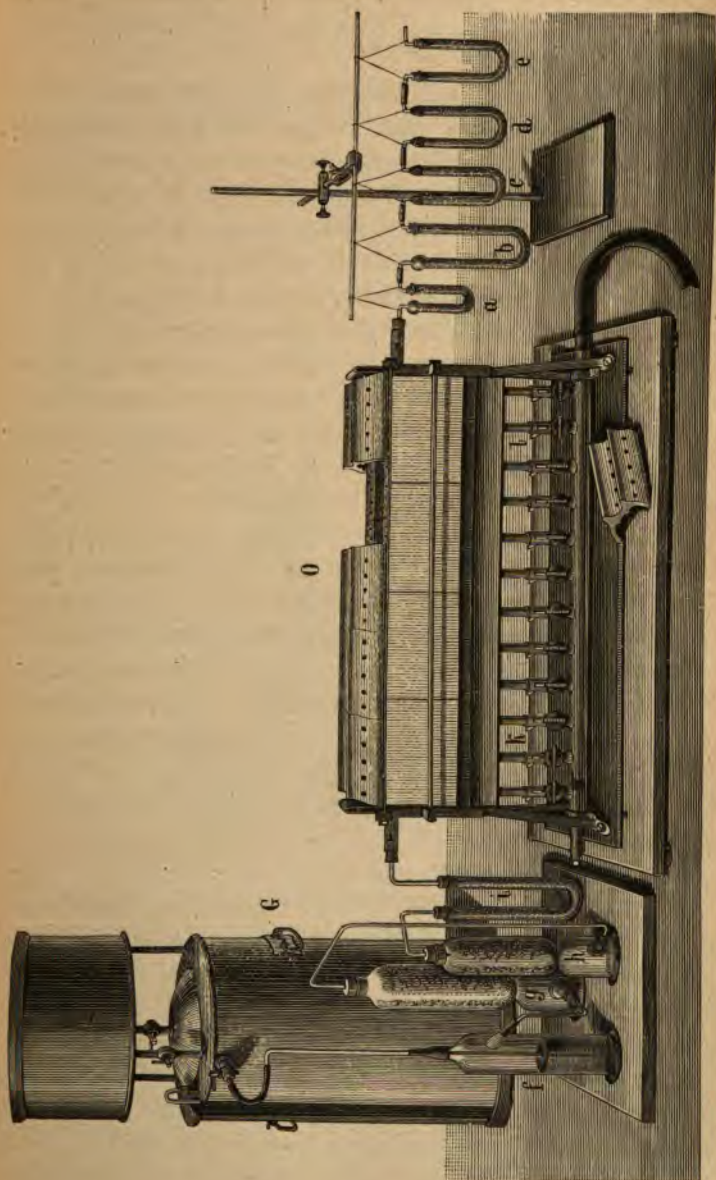
Ist das Eisen fein pulverisirt, so kann der Kohlenstoff durch Verbrennen des Eisens im Sauerstoffstrome direct in Kohlensäure übergeführt werden. Man mengt dann 4—5 Grm. Eisen in einem geräumigen Porzellan- oder Platinschiffchen mit grobkörnigem Kupferoxyd, schiebt dasselbe in ein Porzellanrohr und legt das Rohr in den, zur Analyse organischer Verbindungen dienenden Verbrennungsofen *O* (Fig. 18) und zwar so, dass die äusseren Enden das Rohres frei herausragen. Das eine Ende der Porzellanröhre wird mit dem Sauerstoff enthaltenden Gasometer *G*, das andere Ende mit den Röhren *a*, *b*, *c*, *d* und *e* verbunden. Das Sauerstoffgas passirt vor Eintritt in die Porzellanröhre zuerst die Gefässe *f*, *g*, *h* und *i*, von denen *f* concentrirte Kalilauge, *g* mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke, *h* Kalihydrat in Stücken und *i* Chlorcalcium enthält. Das U förmige Röhrchen *a* ist mit kleinen Glasperlen, welche mit ungefähr 20 Tropfen einer gesättigten Lösung von Chromsäure befeuchtet sind, gefüllt. Die Chromsäure dient einerseits zur Zersetzung der sich bildenden schwefeligen Säure und andrerseits um den Gang der Verbrennung controliren zu können. *b* enthält Chlorcalcium, *c* und *d* sind zu $\frac{5}{6}$ mit Natronkalk und $\frac{1}{6}$ mit Chlorcalcium angefüllt. (Siehe p. 21). Dieselben dienen zur Absorption der Kohlensäure[1]) und werden vor dem Versuche gewogen. Um diese Röhrchen vor, von Aussen eindringender Kohlensäure oder Wasser

---

1) Wenn es sich um Absorption von mit Sauerstoff oder Luft gemengter Kohlensäure handelt, so ist der Natronkalk bei Weitem der Kalilauge vorzuziehen, indem es leicht eintreten kann, dass, bei vorwiegendem Sauerstoff, ein Theil der Kohlensäure nicht durch Kali absorbirt wird.

Digitized by Google

Fig. 18.



Digitized by Google

zu schützen, ist *d* noch mit dem Röhrchen *e* verbunden, dessen einer, dem Apparate zugewandter Schenkel mit Kalihydrat und dessen äusserer Schenkel mit Chlorcalcium angefüllt ist (p. 21).

Sind die einzelnen Theile des Apparates mit einander verbunden, so wird das Porzellanrohr von *k* bis *l* schwach angewärmt, indem man gleichzeitig einen langsamen Strom von Sauerstoffgas durchstreichen lässt. Ist die Röhre einmal warm, so kann die Hitze rasch bis zum lebhaften Rothglühen verstärkt werden. Sobald das Eisen ins Glühen geräth, wird aller Sauerstoff zur Oxydation desselben zu Oxyd verbraucht; während dieser Zeit sind in dem Röhrchen *a* fast gar keine Gasblasen wahrnehmbar. Ist die Oxydation vollendet, so beginnt die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, es durchstreicht dann ein regelmässiger Gasstrom die Flüssigkeit in *a* und die Verbrennung ist nach weiterem, $^1/_4$ Stunde langem Glühen beendet.

Die Gewichtszunahme der Röhrchen *c* und *d* gibt die Menge der gebildeten Kohlensäure, woraus sich der Gehalt an Kohlenstoff leicht berechnen lässt.

Wie schon oben erwähnt, muss bei Anwendung dieser Methode das Eisen vorher fein zerkleinert werden, was bei gewissen Eisensorten mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft ist. Ist letzteres der Fall, so bringt man das Eisen auf geeignete Weise in Lösung und bestimmt den Kohlenstoff im Rückstand. Von den hierzu in Vorschlag gebrachten Methoden will ich im Folgenden die drei bequemsten und zuverlässigsten erwähnen.

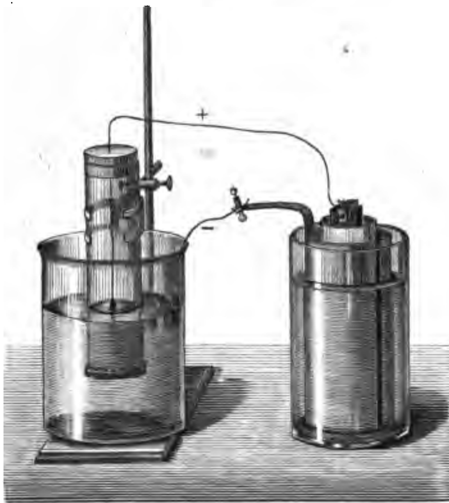
Erstes Verfahren. Weyl fand, dass, wenn man Eisen auf electrolytischem Wege in Chlorwasserstoffsäure löst und das Eisen als positive Electrode dient, die dem Eisen aequivalente Menge Wasserstoffgas an dem negativen Pole abgeschieden wird. Vorausgesetzt, dass zu dieser Zersetzung nur ein schwacher Strom benutzt wird, geht das Eisen als Chlorür in Lösung, während im anderen Falle sich auch Eisenchlorid bildet und an der negativen Electrode Kohlenstoff ausgeschieden wird.

Digitized by Google

Diese Methode besitzt vor allen anderen den grossen Vorzug, dass man zur Auflösung ganze Stücke von Eisen verwenden kann.

Zur Zersetzung bedient man sich eines Bunsen'schen Elementes, befestigt das abgewogene Stück Eisen (etwa 10 Grm.) mit Hülfe eines Platindrahtes oder einer Pincette an dem Draht des positiven Poles und taucht dasselbe in einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angefüllten Glascylinder (Fig. 19), welcher unten mit einer thierischen

Fig. 19.



Blase verschlossen und in ein, mit Chlorwasserstoffsäure gefülltes Becherglas eingesenkt ist. Hierbei ist zu beachten, dass die den Glascylinder umgebende Flüssigkeit gleiche Höhe mit der des Cylinders hat und ferner, dass die Platinspitze oder der Platindraht nicht in die Säure eintaucht, indem sonst durch die zwischen Platinspitze und Eisen ausgeschiedene Kohle der Strom unterbrochen wird. Als negative Electrode dient ein Stück Platinblech, welches auf gleiche Art wie das Eisen an dem Draht des negativen

Digitized by Google

Poles befestigt und gleichzeitig mit dem Eisen in die Chlorwasserstoffsäure eingetaucht wird. Die Auflösung beginnt nun sofort, und man kann durch Annähern oder Entfernen der beiden Electroden die Stromstärke derart reguliren, dass das Eisen nur als Chlorür in Lösung geht. Die Bildung von Eisenchlorid erkennt man leicht an den von dem Eisen herabsinkenden gelbgefärbten Fäden, und der Strom muss dann, um einem Verlust an Kohlenstoff vorzubeugen, vermindert werden. Nach Verlauf von einigen Stunden ist eine genügende Menge Eisen in Lösung gegangen, man reinigt dann das Eisenstück von der anhängenden Kohle und wägt es nach dem Trocknen zurück. Die Kohle wird auf einem, mit ausgeglühtem Asbest lose verstopften Trichter gesammelt, nach dem Auswaschen und Trocknen mit Kupferoxyd gemengt und, wie oben angegeben, im Sauerstoffstrome verbrannt.

Zweite Methode. Suspendirt man gröblich zerkleinertes Eisen in einer neutralen Lösung von Kupferchlorid, so geht alles Eisen als Eisenchlorür in Auflösung, und der Kohlenstoff bleibt zurück (Berzelius). Ullgren hat das Kupferchlorid durch Kupfersulfat ersetzt; man löst 4—5 Grm. Roheisen in einer Lösung von 20 Grm. Kupfersulfat in 100 CC. Wasser, wobei die Flüssigkeit schwach erwärmt und oftmals umgerührt wird. Nach beendigter Zersetzung wird die klare Lösung abgegossen und der aus Kohlenstoff, Kupfer etc. bestehende Rückstand auf einem, mit Asbest verstopften Trichter filtrirt. Berzelius benutzt zur Filtration eine Glasröhre von nebenstehender Form (Fig. 20), welche am unteren, verengten Theile mit Asbest locker verstopft wird. Stellt man sich eine solche Röhre von schwer schmelzbarem Glase her, so kann man den Kohlenstoff gleich in der Röhre mit Kupferoxyd mengen und diese in ein Porzellanrohr schieben. Die Verbrennung wird, wie vorhin angegeben, ausgeführt.

Fig. 20.



Dritte Methode. Wöhler wendet zur

Digitized by Google

Lösung des Eisens Jod an und zwar suspendirt er ersteres im Wasser und fügt nach und nach Jod hinzu (auf 5 Grm. Eisen ungefähr dieselbe Menge von Jod). Nach beendigter Zersetzung wird der Rückstand wie vorhin durch Asbest filtrirt und im Sauerstoffstrome verbrannt.

An Stelle des Jods ist neuerdings vielfach Brom angewandt worden. Dieses ist indess wenig zur Lösung geeignet, man erhält gewöhnlich zu niedrige Resultate, welches wohl seine Erklärung in der Bildung von Brompropylen findet. (Siehe p. 195.)

Bestimmung des Graphits.

Bekanntlich enthalten gewisse Eisen den Kohlenstoff theils chemisch gebunden, theils als Graphit. Letzterer bleibt beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure vollständig zurück, während der gebundene Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Um nun die Menge von Graphit zu bestimmen, löst man eine abgewogene Menge (3—5 Grm.) in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Rückstand durch ein Asbestfilter und wäscht denselben zuerst mit heissem Wasser, dann successive mit verdünnter Kalilauge, Alkohol und Aether aus. Der Graphit wird, wie oben angegeben, im Sauerstoffstrome verbrannt. Die Menge des gebundenen Kohlenstoffs ergibt sich aus der Differenz, wenn man den Graphit von dem, in einer besonderen Menge bestimmten Gesammtkohlenstoff in Abzug bringt.

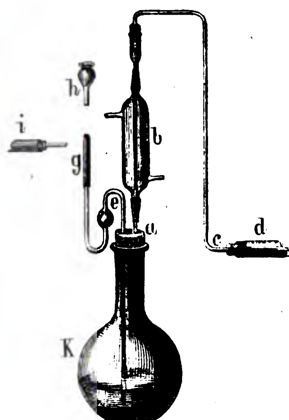
Fresenius hat zur Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffs neben Graphit eine directe Methode angegeben, welche darin besteht, dass die beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure auftretenden Kohlenwasserstoffe in Kohlensäure übergeführt werden. Diese Bestimmung setzt indess voraus, dass sich beim Behandeln des Eisens mit Schwefelsäure aller chemisch gebundene Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff verflüchtigt und keine Kohlenstoffverbindungen beim Graphit zurückbleiben. Vor der Anwendung der Methode muss man sich daher überzeugen, ob

Digitized by Google

der beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibende Rückstand, nachdem derselbe mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, in Kalilauge, Alkohol oder Aether lösliche Kohlenstoffverbindungen enthält, welches man bei Anwendung der Kalilauge an deren bräunlicher Farbe und bei Alkohol und Aether an einem, beim Verdunsten derselben, bleibenden Rückstand von organischen Substanzen erkennt.

Der von Fresenius angegebene (etwas modificirte) Apparat (Fig. 21) besteht aus folgenden Theilen:

Fig. 21.



K ist ein kleines Kochfläschchen von ungefähr 150 CC. Inhalt, in dessen zweimal durchbohrten Stopfen die Röhren *ac* und *eg* eingelassen sind; *ac* ist mit dem aufwärts gerichteten Kühler *b* umgeben. Die Trichterröhre *eh* ist bei *g* abgeschnitten und kann entweder mit dem Trichter *h* oder mit dem Natronkalk enthaltenden Rohre *i* verbunden werden. Bei *c* ist die Verbrennungsröhre *d* angebracht. Dieselbe hat eine Länge von ungefähr 30 Centimeter und ist in dem *c* zugekehrten Ende zur Hälfte mit ausgeglühtem Asbest, und zwar ohne dass leere Zwischenräume wahrnehmbar sind, gefüllt. Hinter dem Asbest folgt eine Schicht von ausgeglühtem, grobkörnigem Kupferoxyd und schliesslich ein Asbestpfropf. Zur Aufnahme von Wasser und Kohlensäure ist das andere, *c* abgewandte Ende zuerst mit einer Chlorcalciumröhre, dann mit einem gewogenen, Natronkalk enthaltenden und endlich mit einem Natronkalk und Chlorcalcium enthaltenden Rohre verbunden. Das letztere Rohr dient lediglich dazu, das gewogene Natronkalkrohr vor, von Aussen eindringender Kohlensäure und Wasserdampf zu schützen (p. 21).

Man erhitzt nun den mit Kupferoxyd gefüllten Theil

Digitized by Google

der Verbrennungsröhre *d* zum Glühen, bringt die gewogene Eisenprobe (1—1,5 Grm.) in das Kölbchen *K*, verbindet *h* mit *g*, giesst eine hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 5 Thle. Wasser) in *K* und ersetzt den Trichter durch das Rohr *i*.

Dann verbindet man das äusserste mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllte Glasrohr mit einem Aspirator und saugt einen constanten Luftstrom durch den Apparat, indem man gleichzeitig die Auflösung des Eisens durch schwaches Erwärmen des Kölbchens *K* befördert. Die sich entwickelnden Kohlenwasserstoffe werden nun in Berührung mit dem glühenden Kupferoxyd vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Ist die Auflösung beendet, so wird der vordere, mit Asbest gefüllte Theil der Röhre ebenfalls zum Glühen gebracht, um die hier condensirten geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen zu verflüchtigen resp. zu verbrennen. Man lässt dann den Apparat erkalten und berechnet aus der Gewichtszunahme der gewogenen Natronkalkröhre den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff.

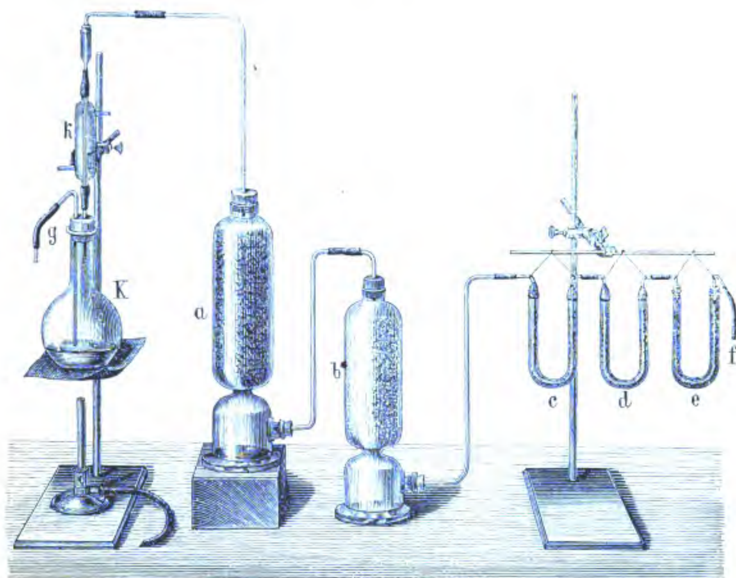
Oxydation des Kohlenstoffs durch Chromsäure.

Anstatt den beim Auflösen des Eisens zurückbleibenden Kohlenstoff im Sauerstoffstrom zu verbrennen, kann man nach Ullgren auch den Kohlenstoff durch Erwärmen mit Chromsäure leicht in Kohlensäure überführen, welches Verfahren in Ermangelung eines Verbrennungsofens angewendet werden kann. Die Anordnung des wesentlich modificirten Apparates ist aus Figur 22 ersichtlich.

In das Kölbchen *K*, welches während der Operation bei *g* mit einem Glasstab verschlossen ist, bringt man die nach dem Auflösen des Eisens in Kupfervitriol, Jod etc. zurückbleibende Kohle, übergiesst mit ungefähr 40 CC. concentrirter Schwefelsäure und fügt, nach dem Erkalten, 8 Grm. krystallisirte Chromsäure hinzu. Die Kohlensäure passirt zuerst den aufwärts gerichteten kleinen Kühler *k* (welcher zur Condensation des Wasserdampfes dient), dann den mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsstein-

Digitized by Google

Fig. 22.



stücke enthaltenden Cylinder *a* und die Chlorcalciumflasche *b*. *c* und *d* sind die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmten Natronkalkröhren[1]) (p. 21), *e* ein mit Natronkalk resp. Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr.

Man erhitzt den Inhalt des Kölbchens, bis eine starke Gasentwickelung eintritt, und steigert nach und nach die Temperatur derart, dass in dem Kühler *K* weisse Dämpfe sichtbar werden. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gasentwickelung wahrnehmbar ist, dann nimmt man die Lampe fort, verbindet *f* mit einem Aspirator, saugt

1) Ullgren füllt die zur Absorption der Kohlensäure dienende Röhre mit Kalibimsstein. Man macht sich eine Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 3—4 Thln. Wasser, trägt unter fortwährendem Erhitzen kleine Bimssteinstückchen ein und bringt das Gemisch fast zur Trockne. Der mit Kali getränkte Bimsstein wird noch heiss in die Röhre gefüllt.

Digitized by Google

ein wenig an und ersetzt den Glasstopfen bei *g* durch ein Kalirohr, nachdem man vorher die rechtwinklig gebogene Glasröhre in die Flüssigkeit heruntergedrückt hat. Das Durchsaugen von Luft wird eine Zeit lang fortgesetzt und schliesslich die Röhren *c* und *d* zurückgewogen.

Colorimetrische Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs.

Eggertz hat zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs in Gusseisen oder Stahl eine Methode angegeben, welche darauf beruht, dass die Auflösung von Eisen in Salpetersäure um so dunkler braun gefärbt ist, je mehr gebundenen Kohlenstoff das Eisen enthält. Zur Vergleichung dient die Auflösung eines Eisens von bekanntem Kohlenstoffgehalt, deren Concentration man so einrichtet, dass jeder Cubikcentimeter derselben so viel Kohlenstoff enthält, als 0,1 Proc. Kohlenstoff im Eisen entspricht. Da diese Lösungen leicht ihre Farbe ändern, so ersetzt Eggertz dieselbe durch eine Auflösung von Caramel in verdünntem Alkohol oder durch einen Auszug von gebranntem Caffee in Wasser und Alkohol von derselben Farbe (siehe weiter unten). Man löst nun in einer Probirröhre 0,1 Grm. Eisen in 1,5—5 CC. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 und erhitzt nach beendigter Lösung im Wasserbade auf etwa 80° C. Ist die Lösung vollendet, so giesst man die erkaltete, klare Flüssigkeit in eine graduirte Röhre und behandelt den ungelöst zurückgebliebenen Rückstand nochmals mit Salpetersäure, bis keine Gasentwickelung mehr auftritt. Die vereinigten Lösungen werden dann mit Wasser so weit verdünnt, bis dieselben gleiche Farbe mit der zur Vergleichung dienenden Flüssigkeit haben.

Britton hat die Eggertz'sche Methode folgendermaassen modificirt. Man erwärmt eine abgewogene Menge (bei einem Kohlenstoffgehalt bis 0,3 Proc. = 1 Grm., bei höherem Gehalt 0,5 Grm.) des zerkleinerten Eisens in einem Probircylinder mit 10 CC. chlorfreier Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, giesst die klare Lösung nach 10 bis 15

Digitized by Google

Minuten ab und digerirt den Rückstand nochmals mit 5 CC. Salpetersäure von derselben Stärke, bis das Eisen vollständig zersetzt ist. Die vereinigten Lösungen, welche nöthigenfalls durch ein trocknes Filter zu filtriren sind, bringt man in ein 12 Cm. langes und 1,5 Cm. weites Reagensrohr. Zur Vergleichung des Farbentones stellt man sich in 15 Probirröhrchen von gleichen Dimensionen wie das vorige verschiedene Auszüge von gebranntem Caffee, Wasser und Alkohol her, und zwar entspricht der Farbenton der ersten Röhre einer Auflösung von 1 Grm. Eisen in 15 CC. Salpetersäure mit 0,02 Proc. gebundenem Kohlenstoff, der der zweiten Röhre einer Lösung von 0,04 Proc., der der dritten Röhre einer Lösung von 0,06 Proc. etc., so dass der Farbenton der 15 Röhren einem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff von 0,3 Proc. entspricht. Diese Röhren, welche hermetisch verschlossen werden, sind in einem Stativ befestigt und zwar so, dass man zwischen je zwei Röhren die mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllte Probirröhre hineinstellen kann.

Nach den Versuchen von Britton kann man nach dieser Methode den Kohlenstoffgehalt eines Eisens bis auf 0,01 Proc. genau abschätzen.

Bestimmung des Stickstoffs.

1) Bestimmung des Stickstoffs, welcher beim Auflösen des Eisens in Chlorwasserstoffsäure in Ammoniak übergeht. Zu dieser Bestimmung löst man das Eisen in einer tubulirten Retorte in Chlorwasserstoffsäure und leitet die entweichenden Gase durch eine mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure theilweise gefüllte U-förmige Röhre. Letzteres hat den Zweck, diejenige Menge von Ammoniak, welche mit den sich entwickelnden Gasen (Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff) entweicht, in Chlorammonium überzuführen. Nach beendigter Auflösung giesst man den Inhalt der U-Röhre in die Retorte zurück und destillirt auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge oder Kalkhydrat. (Siehe p. 24.)

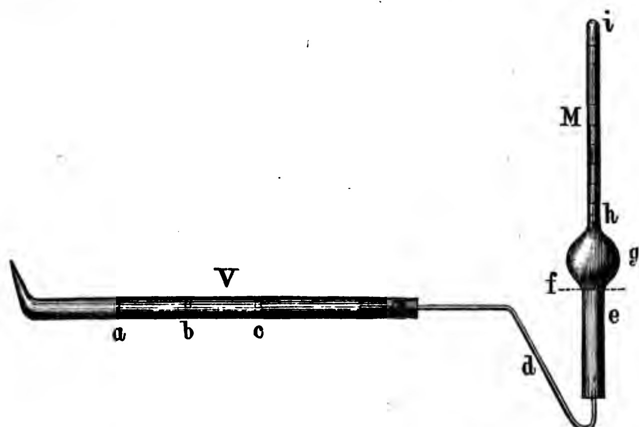
Digitized by Google

Oder man zersetzt das Eisen (2 Grm.) mit einer Lösung von 10 Grm. Kupfersulfat und 6 Grm. geschmolzenem Kochsalz und destillirt nach erfolgter Lösung mit Natronlauge. (Ullgren.)

2) Bestimmung des Stickstoffs, welcher nach dem Auflösen des Eisens im ungelösten Rückstande bleibt.

Nach Ullgren verfährt man hierzu folgendermaassen. Man füllt eine Verbrennungsröhre *(V)* von 30 Centimeter Länge (Fig. 23) bis *a* mit ungefähr 12 Grm.

Fig. 23.



Magnesit oder Natriumhydrocarbonat, schliesst bei *a* mit einem Asbestpfropf und bringt von *a* bis *b* den in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen, bei 130° C. getrockneten Rückstand des Eisens mit ungefähr 4 Grm. Quecksilberoxydsulfat gemischt. Man schliesst wieder bei *b* mit einem Asbestpfropf und füllt die Röhre von *b* bis *c* mit grobem Bimssteinpulver, welches man vorher mit Quecksilberoxydsulfat und Wasser gemengt und nachher getrocknet hat. Endlich wird der vordere Theil der Röhre, nachdem man bei *c* wieder einen Asbestpfropf eingeschoben hat, mit groben Bimssteinstücken gefüllt, welche zur Zersetzung der auftretenden schwefeligen Säure mit einer concentrirten Lösung von

Digitized by Google

Chromsäure oder Kaliumbichromat getränkt worden sind. Die Verbrennungsröhre wird mit dem mit Quecksilber gefüllten Messrohre *M*, welches in eine mit Quecksilber gefüllte Wanne umgestülpt ist, vermittelst der Röhre *d* verbunden. *M* hat einen Gesammtinhalt von ungefähr 90 CC.; die in $^1|_{10}$ CC. getheilte Röhre *i h* fasst 20 CC., die Kugel *g* ungefähr 40 und das untere Ende *e* circa 30 CC. Man bringt jetzt in die Röhre M vermittelst einer umgebogenen Pipette 35—40 CC. einer Lösung von Kalihydrat (1 Thl. Kalihydrat und 2 Thle. Wasser) und dann 15 CC. concentrirte Gerbsäurelösung, so dass das Quecksilber etwa bei *f* steht. Dann erhitzt man, zur Austreibung der im Apparate befindlichen Luft, das den Magnesit enthaltende Ende der Verbrennungsröhre, lässt das Gas in die Röhre *M* eintreten, erwärmt zuerst den Theil *a b* schwach und bringt unterdess den Theil *b c* zum starken Glühen. Sobald letzteres der Fall ist, wird auch der Theil *a b* rasch zum starken Glühen erhitzt und dieses so lange fortgesetzt, bis die in *M* befindliche Flüssigkeitssäule nicht mehr sinkt. Schliesslich treibt man durch weiteres Erhitzen des Magnesits die letzten Reste des in der Röhre befindlichen Stickstoffs in die graduirte Röhre hinüber. Man entfernt nun die Gasleitungsröhre *d* und transportirt *M* vermittelst eines kleinen, mit Quecksilber gefüllten Porzellanschälchens in einen hohen und weiten, mit Wasser gefüllten Cylinder, wobei Quecksilber, Kalilauge und Gerbsäure ausfliessen und durch Wasser ersetzt werden, schliesst dann das Rohr mit dem Daumen oder einem Kautschukpfropf und spült durch Neigen desselben die noch am zugeschmolzenen Ende des Rohres befindliche Kalilauge ab. Nach 15—20 Minuten langem Stehen ermittelt man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers und notirt den Barometerstand, zieht dann die Röhre mit einer Klemme so weit empor, dass die in *M* befindliche Flüssigkeit mit der des Cylinders gleiches Niveau besitzt und liest das Volumen des Stickstoffs ab.

Bezeichnet V das abgelesene Volum Stickstoff, V′ das Volum desselben bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand, B den

Digitized by Google

beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers nach Celsius und f die von der beobachteten Temperatur abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern, so ist:

$$V' = \frac{V(B - f)273}{760(273 + t)}.$$

Brunnen-, Quell- und Flusswasser.

Je nachdem diese Wasser zu häuslichen oder gewerblichen Zwecken benutzt werden, erstreckt sich die Analyse nur auf die Bestimmung einzelner Bestandtheile. Bei der Beurtheilung eines Wassers als Trinkwasser kommt gewöhnlich die Bestimmung von Eisen, Kalk, Magnesia, Alkalien, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, salpetriger Säure (Kohlensäure), Ammoniak, organischen Substanzen und der Summe der festen Bestandtheile in Betracht, während bei der Beurtheilung eines Wassers zu gewerblichen Zwecken nur die Bestimmung von alkalischen Erden (der Gesammt- und bleibenden Härte), Eisenoxydul, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und der Gesammtmenge der Substanzen von Interesse ist[1]).

Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile, des Eisenoxyduls, Kalks, der Magnesia und Alkalien.

500—1000 CC. Wasser (bei Quell- oder Flusswasser noch mehr) werden in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade abgedampft und der Rückstand in einem Luft- oder Oelbade bei 120—125° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen und in der bedeckten Schale auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst. Man erwärmt zuerst so lange, bis in der

1) Die Bestimmung sämmtlicher vorhandener Bestandtheile siehe: Analyse der Mineralwasser.

Digitized by Google

Flüssigkeit keine Kohlensäurebläschen mehr aufsteigen, nimmt dann das Uhrglas weg und verdampft wieder zur Trockne. Beim nunmehrigen Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bleibt etwa vorhandene Kieselsäure ungelöst zurück, welche abfiltrirt und ausgewaschen wird.

Zur Fällung des Eisenoxyds versetzt man das heisse Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, filtrirt den Niederschlag ab, löst denselben nach dem unvollständigen Auswaschen wieder auf und wiederholt die Fällung. Diese doppelte Ausfällung ist unbedingt erforderlich, da, besonders bei kalkreichen Wassern, sich stets Calciumcarbonat mit dem Eisenoxyd niederschlägt.

Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält neben Eisenoxyd noch einen Rest von Kieselsäure, sowie alle Thonerde und Phosphorsäure. Die quantitative Bestimmung der letzteren Stoffe ist für den vorliegenden Fall nicht erforderlich, wohingegen die Bestimmung des Eisens unter Umständen (vorzüglich wenn das Wasser zu gewissen Fabrikationszwecken benutzt wird) von Wichtigkeit sein kann. Man löst daher den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt das Eisen nach vorheriger Reduction zu Oxydul mit Chamäleon (p. 59). Es ist nothwendig, dass man zur Bestimmung solch geringer Eisenmengen eine sehr verdünnte Auflösung von Kaliumpermanganat, etwa eine solche, von welcher 1 CC. 0,001 Grm. Eisen entspricht, anwendet. Bei stark eisenhaltigen Brunnenwassern kann man versuchen, zur Controle den Eisengehalt direct in dem frisch geschöpften und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wasser mit Chamäleon zu bestimmen. In diesem Falle muss dann noch besonders festgestellt werden, wie viel Chamäleon nothwendig ist, um ein, dem angewandten Wasser gleiches Volumen destillirtes Wasser zu röthen, und diese Menge in Abzug gebracht werden. Die von dem Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniumoxalat oder Oxalsäure im Ueberschuss, filtrirt das Calciumoxalat ab und bestimmt es nach p. 1.

Das Filtrat wird zur Trennung der Magnesia von den

Digitized by Google

Alkalien in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand schwach geglüht (p. 32). Zur vollständigen Abscheidung der Magnesia muss das Filtrat nochmals verdampft und das Glühen unter Zusatz von Ammoniumoxalat oder Oxalsäure wiederholt werden.

Zur Bestimmung der Alkalien verdampft man die von dem Magnesianiederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird zur Verjagung der Schwefelsäure und Ammoniaksalze schwach geglüht, zuletzt (um die Alkalihydrosulfate in Sulfate umzuwandeln) auf Zusatz von festem Ammoniumcarbonat (p. 33). Die erhaltenen Sulfate werden gewogen. Will man die Menge von Kali neben Natron bestimmen, so verfährt man nach p. 33 (Anmerkung).

Bei der Beurtheilung eines Wassers zu gewerblichen Zwecken nimmt man häufig von einer quantitativen Bestimmung von Kalk und Magnesia Abstand und ermittelt dann nur, wie viel Seifenlösung von bestimmter Concentration ein abgemessenes Quantum Wasser zur Zersetzung gebraucht, oder, wie man sich auszudrücken pflegt, welche Härte das betreffende Wasser besitzt.

Versetzt man ein Wasser, welches Salze der alkalischen Erden gelöst enthält, mit einer Seifenlösung, so werden dieselben als unlösliche fettsaure Verbindungen ausgeschieden, indem die an die Erden gebunden gewesenen Säuren, an Alkali gebunden, in Lösung gehen. Sobald diese Umsetzung vollendet ist, entsteht, bei einem geringen Ueberschuss an Seife, durch Schütteln der Flüssigkeit ein bleibender Schaum. Dieser bildet die Endreaction.

Die Einheiten von Kalk (CaO), welche in 100000 Theilen Wasser enthalten sind, nennt man Härtegrade. Ein Wasser also, welches 15 Härtegrade zeigt, enthält in 100000 Thln. 15 Thle. Kalk (oder dessen Vertreter: Magnesia) an Schwefelsäure, Kohlensäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden.

Bekanntlich wird durch Kochen eines Wassers der grösste Theil der Erdcarbonate (durch Zersetzung der Hydro-

Digitized by Google

carbonate) gefällt, während die Sulfate und Chloride in Lösung bleiben. Man spricht demnach von einer Gesammthärte, welche also die ganze Menge der vorhandenen Erden bezeichnet, und von einer bleibenden (permanenten) Härte, welche die nach dem Kochen des Wassers noch in Lösung befindlichen Erden anzeigt. Der Unterschied zwischen beiden ist die temporäre Härte, welche also annähernd den Gehalt des Wassers an kohlensauren Erden (Hydrocarbonaten) angibt.

Bestimmung der Gesammthärte.

Methode von Clark. Als Normalflüssigkeit bedient man sich einer Seifenlösung, von welcher 45 CC. = 12 Milligrammen Kalk, in 100 CC. Wasser gelöst, entsprechen. Die hierzu nothwendige Seife stellt man sich durch Zusammenreiben von 150 Thln. Bleipflaster und 40 Thln. Kaliumcarbonat dar. Man zieht die Masse mit Alkohol aus, filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade und löst den Rückstand wieder in Alkohol. Auf 2 Thle. der Seife benutzt man 100 Thle. verdünnten Alkohol (56° Tr.).

Zur Titerstellung dieser Seifenlösung bedient man sich einer Auflösung von Chlorbaryum. Man löst 0,523 Grm. trocknes Chlorbaryum in Wasser und verdünnt zu 1 Liter, bringt nun 100 CC. dieser Lösung in ein Stöpselglas von 200 CC. Inhalt und lässt aus der Bürette soviel Seifenlösung hinzufliessen, bis beim Schütteln der Flüssigkeit ein bleibender Schaum entsteht. Man verdünnt die Seifenlösung mit soviel Alkohol, dass man 45 CC. derselben gebraucht, um in 100 CC. der Chlorbaryumlösung die Schaumbildung hervorzurufen. Es entsprechen dann 45 CC. Seife 12 Milligrammen Kalk in 100 CC. Wasser.

Zur Bestimmung der Gesammthärte eines Wassers verfährt man nun wie bei der Titerstellung, pipettirt 100 CC. des Wassers in das Stöpselglas und fügt nach und nach die Seifenlösung bis zum Eintreten der Endreaction hinzu. Zeigt das betreffende Wasser mehr als 12 Härtegrade, so wird die Endreaction unsicher und muss dann die Titrirung

Digitized by Google

in verdünnterer Flüssigkeit ausgeführt werden. Man nimmt in diesem Falle nur 10 CC. des Wassers, versetzt diese mit destillirtem Wasser bis zu 100 CC. und verfährt wie vorhin.

Bestimmung der bleibenden (permanenten) Härte.

400—500 CC. Wasser werden mindestens eine halbe Stunde lang gekocht, indem man das verdampfende Wasser fortwährend durch destillirtes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten werden die Erdcarbonate abfiltrirt und das Filtrat genau auf das ursprünglich verwandte Volumen (400 oder 500 CC.) gebracht. Zur Bestimmung der noch gelösten Erden verwendet man 100 CC. und verfährt wie vorhin.

Die im Anhange gegebene Tabelle von Faisst und Knauss gestattet ein directes Ablesen der Härtegrade aus den verbrauchten CC. Seifenlösung, unter der Voraussetzung, dass zur Probe 100 CC. Wasser verwandt wurden.

Hat man bei der Bestimmung der Härte eine Zahl erhalten, welche nicht in der Tabelle verzeichnet ist, so notirt man aus der Tabelle die Zahl, welche der gefundenen am nächsten kommt und multiplicirt die Differenz zwischen beiden Zahlen mit den Bruchtheilen eines Härtegrades, welche der Differenz von 1 CC. Seifenlösung entsprechen. Das erhaltene Product wird entweder von den in der Tabelle der notirten Zahl gegenüberstehenden Härtegraden subtrahirt oder denselben hinzuaddirt, je nachdem die gefundenen CC. Seife von der in der Tabellenzahl verzeichneten, oder die Tabellenzahl von der gefundenen Zahl abgezogen wurde. Hat man z. B. zu einem Versuch 36 CC. Seifenlösung verbraucht, so ist die Differenz zwischen 36 und 36,7 = 0,7 mit 0,294 zu multipliciren. Das Product ist 0,2058. In diesem Falle hat man also 0,2058 von 9,5 abzuziehen und erhält als Härtegrad 9,2942. Oder 100 CC. Wasser verlangten 44 CC. Seife, so ist 44 — 43,4 = 0,6 mit 0,31 zu multipliciren und die erhaltene Zahl zu 11,5 hinzuzuaddiren. Das Wasser entspricht dann 11,5 + 0,186 = 11,686 Härtegraden.

Digitized by Google

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.

Dieselbe kann entweder gewichtsanalytisch als Chlorsilber (p. 5) oder maassanalytisch mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator bestimmt werden (p. 29). Die zu dem Versuche zu verwendende Menge Wasser richtet sich nach dem Gehalt an Chlorverbindungen. Bei geringen Mengen von Chlorverbindungen ist es, besonders bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, nothwendig, das Wasser vorher durch Eindampfen zu concentriren.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Je nach der Menge der vorhandenen Sulfate verwendet man 500—1000 CC. Das Wasser wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Hat die qualitative Probe nur eine schwache Schwefelsäurereaction ergeben, so wird das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Wasser vor der Fällung durch Eindampfen concentrirt.

Wenn es sich um Vergleichung mehrerer Brunnenwasser handelt und es hierbei auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, so kann die Schwefelsäure rascher maassanalytisch bestimmt werden. Als Normallösung bedarf man hierzu einer Auflösung von Chlorbaryum, welche 12,2 Grm. trocknes Chlorbaryum im Liter enthält. Gleichwerthig mit dieser Lösung stellt man noch eine Auflösung von Kaliumchromat dar. Man bereitet dieselbe durch Lösen von 7,365 Grm. trocknem Kaliumbichromat in 100 CC. Wasser. Zu dieser Flüssigkeit fügt man soviel Ammoniak, dass die rothe Farbe der Flüssigkeit in gelb, das Kaliumbichromat also in Ammoniumkaliumchromat übergegangen ist. Schliesslich verdünnt man zu 1 Liter. 1 CC. der Chlorbaryumlösung entspricht 1 CC. Kaliumchromat. Zur Ausführung des Versuches entfernt man vorher die Erdcarbonate durch längeres Kochen der Flüssigkeit und ersetzt das verdampfende Wasser durch destillirtes, filtrirt ab und fällt die kochende Lösung mit einem Ueberschuss der Normal-Chlor-

Digitized by Google

baryumlösung, wozu gewöhnlich 10 CC. ausreichend sind. Der Ueberschuss von Chlorbaryum wird nun durch Kaliumchromat zurücktitrirt; man lässt soviel aus der Bürette hinzufliessen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint. Tiemann[1]) schlägt vor, diesen nothwendig hinzuzufügenden geringen Ueberschuss von Kaliumchromat colorimetrisch zu bestimmen. Man bringt dann die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen etwa 150 CC. (Tiemann nimmt die Fällung selbst in einem mit Marke versehenen Gefäss vor) und bringt 100 CC. der durch ein trocknes Filter filtrirten Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase. Man fügt nun andererseits zu 100 CC. Wasser, welches sich in einem Cylinder von denselben Dimensionen befindet, tropfenweise von der Normal-Chromatlösung, bis der Farbenton mit dem ersteren übereinstimmt. Es ist dann die abgeschätzte Menge Kaliumchromat als Ueberschuss in Abzug zu bringen.

Bestimmung der Salpetersäure.

Methode von Schulze, modificirt von Tiemann[2]). Die Methode beruht auf der Zersetzung eines Nitrates durch Chlorwasserstoffsäure und Eisenchlorür und Messen des gebildeten Stickoxydgases:



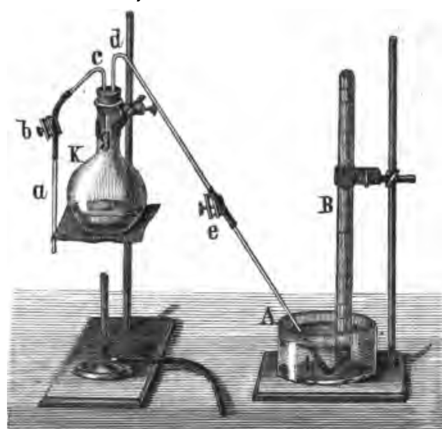
$$6FeCl_2 + 6HCl + 2HNO_3 = 3Fe_2Cl_6 + 4H_2O + 2NO.$$

Man benutzt hierzu den Fig. 24 abgebildeten Apparat. *K* ist ein Kölbchen von etwa 150 CC. Inhalt, welches mit einem zweimal durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist, dessen eine Durchbohrung die Röhre *cg* und dessen andere die Röhre *d* enthält. Beide Röhren sind bei *b* und *e* durch eng anschliessende Kautschukschläuche mit den Röhren *a* und *eh* verbunden und mit Quetschhähnen verschliessbar. Das umgebogene Ende der Röhre *eh* wird, um dasselbe vor dem Zerbrechen zu bewahren, mit einem Kautschukschlauch überzogen. Die Röhre *cg* ist etwa 2 Cent. unterhalb des Stopfens (bei *g*) zu

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 920.
2) Ibid. p. 1041.

Digitized by Google

Fig. 24.



einer ziemlich feinen Spitze ausgezogen, während die andere Röhre direct unterhalb des Korkes abgeschnitten ist. *A* ist eine Glasschale, welche mit 10procentiger Natronlauge, *B* eine in $^1/_{10}$ CC. getheilte enge Messröhre, welche mit ausgekochter Natronlauge gefüllt ist.

Man concentrirt jetzt 100—300 CC. des Wassers in einer Porzellanschale bis zu ungefähr 50 CC., spült die Flüssigkeit sammt Niederschlag der Erdcarbonate in den Kolben *K* und setzt das Concentriren der Flüssigkeit durch Kochen fort, indem man gegen Ende der Operation die Röhre *eh* in die Natronlauge eintauchen und die Wasserdämpfe durch dieselbe entweichen lässt. Ist hierdurch die Luft vollständig aus dem Apparate entfernt, so wird, wenn man bei *e* den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammendrückt, die Natronlauge rasch in die Röhre *eh* zurücksteigen, wobei man einen leisen Schlag an den Finger wahrnehmen kann. Man schliesst dann bei *e* den Quetschhahn und setzt das Einkochen fort (die Wasserdämpfe entweichen dann durch das Rohr *ga*) bis die rückständige Flüssigkeit etwa 10 CC. beträgt. Dann entfernt man die Gasflamme, schliesst das Rohr mit einem Quetschhahn bei *b* ab und füllt den Schenkel *ab* mit Wasser. Hier-

Digitized by Google

bei muss man sich überzeugen, ob sich nicht bei *b* ein Luftbläschen ansetzt, welches event. durch Drücken der Kautschukröhre mit den Fingern entfernt werden muss. Man rückt jetzt die graduirte Röhre *B* über das umgebogene Ende der Röhre *eh*, so dass letztere etwa 2—3 Cm. in *B* hineinragt. Hat sich im Innern des Kölbchens *K* ein Vacuum gebildet, was man leicht daran erkennt, dass sich die Schläuche bei *e* und *b* zusammenziehen, so giesst man 20 CC. einer nahezu gesättigten Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, taucht die Röhre *ab* in dieselbe ein und lässt durch Oeffnen des Quetschhahns bei *b* die Flüssigkeit in den Kolben einfliessen. Durch denselben Schenkel lässt man zweimal kleine Mengen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nachfliessen und schliesst dann den Quetschhahn wieder. Der Kolben wird jetzt schwach erwärmt, bis durch den entstehenden Druck die Schläuche bei *b* und *e* etwas aufgetrieben werden; man schraubt dann den Quetschhahn *e* ab und verschliesst den Schlauch durch zwei Finger, bis der Druck stark genug ist, um das Stickoxydgas in die Röhre *B* eintreten zu lassen. In dem Maasse wie die Gasentwickelung schwächer wird, erhitzt man den Inhalt des Kölbchens stärker, und setzt dieses so lange fort, bis die in *B* befindliche Flüssigkeitssäule ihr Niveau nicht mehr ändert. Schliesslich geht nur noch Chlorwasserstoffsäuregas über, welches von der Natronlauge heftig absorbirt wird, wodurch ein ähnliches Geräusch entsteht, wie man solches bei der Chlordestillation nach dem Bunsen'schen Verfahren immer wahrnimmt. Man entfernt jetzt die Röhre *eh* und bringt mit Hülfe eines mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens die Röhre *B* in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder und verfährt genau nach p. 210. Multiplicirt man die aus der p. 211 angegebenen Formel berechneten CC. Stickoxydgas mit 2,413, so erhält man die entsprechenden Milligramme Salpetersäure (N_2O_5). Durch Division dieser Zahl durch die Anzahl der zum Versuche angewandten CC. Wasser, ergibt sich die Menge von Salpetersäure in 100000 Theilen Wasser.

Digitized by Google

Diese Methode ist auch dann anwendbar, wenn das Wasser selbst grössere Mengen von organischen Substanzen gelöst enthält; man muss nur Sorge tragen, dass das zur Anwendung kommende Quantum Wasser mindestens 3 Milligramme Salpetersäure enthält und event. ein grösseres abgemessenes Quantum Wasser vorher durch Eindampfen concentriren.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Methode von Trommsdorf. Versetzt man die Lösung eines Nitrits mit Jodkalium, Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht die blaue Farbe der Jodstärke [1]), welch letztere, je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure, mehr oder weniger intensiv erscheint.

Fügt man zu gleichen Mengen destillirten Wassers unter denselben Verhältnissen, verschiedene aber abgemessene Mengen einer Lösung von Kaliumnitrit von bekanntem Gehalt und ruft auf Zusatz von Jodkaliumstärke und verdünnter Schwefelsäure die Jodstärkereaction hervor, so lässt sich durch Vergleichung der verschiedenen Farbentöne der Gehalt an salpetriger Säure des zu untersuchenden Wassers bestimmen.

Da die Jodkaliumstärkelösung sich nur kurze Zeit unzersetzt aufbewahren lässt, so wird statt deren eine Zinkjodidstärkelösung angewendet, welch letztere, in verschlossenen Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt, sich lange Zeit unzersetzt erhalten lässt.

Zur Ausführung des Versuches bedarf man demnach neben der Zinkjodidstärkelösung eine Auflösung von Kaliumnitrit von bekanntem Gehalt.

Die Erstere wird dargestellt, indem man 5 Grm. Stärkemehl in einem Mörser mit wenig Wasser zusammenreibt und diese milchige Flüssigkeit zu einer kochenden Lösung von 20 Grm. Zinkchlorid in 100 CC. Wasser hinzufügt. Die Flüssigkeit wird in einem bedeckten Glase so lange ge-

---

1) $N_2O_3 + 2HJ = 2J + H_2O + 2NO$.

Digitized by Google

kocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist, man fügt dann 2 Grm. trocknes Zinkjodid hinzu, verdünnt zu 1 Liter und filtrirt. Vor der Anwendung dieser Lösung muss man sich überzeugen, ob dieselbe, nach starkem Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, nicht blau gefärbt wird.

Zur Darstellung der Kaliumnitritlösung fällt man eine concentrirte Auflösung von Kaliumnitrit mit Silbernitrat und filtrirt das Silbernitrit ab, welches nach dem Auswaschen in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und durch Krystallisiren gereinigt wird. Man löst nun 0,406 Grm. der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle in heissem Wasser, versetzt mit Chlorkalium oder Chlornatrium, so lange noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, und verdünnt die kalte Flüssigkeit, ohne das Chlorsilber abzufiltriren, auf ein Liter. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so pipettirt man 100 CC. der klaren Lösung heraus und verdünnt diese mit Wasser zu 1 Liter.

1 CC. dieser Flüssigkeit enthält 0,01 Milligramm salpetrige Säure.

Um nun den Gehalt an salpetriger Säure in einem Wasser zu ermitteln, giesst man 100 CC. desselben in einen engen Cylinder von farblosem Glase, dessen Dimensionen so gewählt werden, dass dieses Quantum eine 18—20 Cm. hohe Schicht einnimmt, und fügt 3 CC. der Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) hinzu. Tritt hierbei die Jodstärkereaction schon momentan oder nach kurzer Zeit ein, so muss der Versuch mit einem geringeren Quantum Wasser (10—50 CC.), welches mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt wird, erneuert werden, so dass die blaue Färbung der Jodstärke erst nach mehreren Minuten sichtbar wird. Dann füllt man möglichst rasch je 100 CC. Wasser in 2—4 Cylinder von denselben Dimensionen wie die frühern, versetzt mit 1—4 CC. der obigen Kaliumnitritlösung und fügt 3 CC. Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnte Schwefelsäure hinzu. Man vergleicht jetzt die Farbentöne der 4 Cylinder mit der Farbe des zu

Digitized by Google

bestimmenden Wassers, was am zweckmässigsten auf die Art geschieht, dass man je einen der 4 Cylinder neben den betreffenden Cylinder auf ein weisses Stück Papier hinstellt und von oben durch die Flüssigkeitssäule durchsieht. Es gelingt hierdurch, wenn der Farbenton des zu prüfenden Wassers mit dem eines der 4 Cylinder übereinstimmt, entweder gleich oder annähernd den Gehalt an salpetriger Säure festzustellen. Im letzteren Falle muss der Versuch mit anderen, variirenden Mengen der Kaliumnitritlösung wiederholt werden, bis die erhaltene Farbennuance mit der des zu prüfenden Wassers vollkommen übereinstimmt.

Diese Methode gibt nur dann zuverlässige Resultate, wenn der Gehalt an salpetriger Säure in 100 CC. Wasser innerhalb der Grenzen von 0,01 – 0,04 Milligrammen liegt.

Methode von Feldhausen - Kubel. Die Methode basirt auf der Ueberführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Man fügt hierzu einen Ueberschuss von Chamäleon hinzu und titrirt diesen mit einer Eisenoxydulammoniumsulfatlösung zurück. Diese Art der Bestimmung ist besonders dann zu empfehlen, wenn der Gehalt an salpetriger Säure mehr als 1 Milligramm in 100 CC. Wasser beträgt; die Resultate werden aber ungenau, sobald 100 CC. des Wassers weniger wie 0,1 — 0,2 Milligramme salpetriger Säure enthalten (Tiemann).

Zur Zersetzung der salpetrigen Säure wendet man $^{1}/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung an, welche durch Auflösen von 0,34—0,36 Grm. Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser erhalten wird. Als Eisenoxydullösung benutzt man eine Flüssigkeit, die 3,92 Grm. trocknes Eisenoxydulammoniumsulfat in 1 Liter Wasser enthält. Man stellt nun den Titer der Chamäleonlösung so, dass 1 CC. derselben 1 CC. der Eisenlösung und demnach 0,19 Milligrammen salpetriger Säure entspricht.

Die Ausführung des Versuches geschieht ähnlich, wie dies bei der Titerstellung des Chamäleons angegeben wurde (p. 60). Man versetzt 100 CC. Wasser mit einem Ueber-

Digitized by Google

schuss der obigen Chamäleonlösung, wozu, je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure gewöhnlich 5—20 CC. erforderlich sind, fügt 5 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzu und titrirt mit der Eisenoxydulammoniaklösung zurück, bis die Flüssigkeit farblos ist. Hat man von letzterer etwas zu viel hinzugefügt, so lässt man aus der Bürette tropfenweise Chamäleon bis zur schwachen Röthung hinzu.

Um bei einem Gehalte des Wassers an organischen Substanzen eine Zersetzung derselben durch Chamäleon zu vermeiden, darf das Wasser nur eine Temperatur von höchstens 25° C. besitzen. Zur vollständigen Ueberführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure ist eine Temperatur von mindestens 15° C. erforderlich.

Bestimmung des Ammoniaks.

Methode von Frankland und Armstrong. Die Methode beruht auf dem Verhalten von Ammoniak oder dessen Verbindungen gegen Kaliumquecksilberjodid [1]). Man ermittelt den Gehalt an Ammoniak colorimetrisch d. h. aus der mehr oder weniger starken Färbung, welche auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid im Wasser hervorgerufen wird. Das Verfahren setzt voraus, dass vorher alle durch die alkalische Normallösung fällbaren Verbindungen (Eisen, Kalk und Magnesia) aus dem Wasser entfernt sind, was einfach auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat und Natronlauge (1 Thl. ammoniakfreies Natronhydrat und 2 Thle. Wasser) geschieht.

Zur Vergleichung der erhaltenen Farbennuance dient eine Auflösung von 3,147 Grm. trocknem Chlorammonium in 1 Liter Wasser. 50 CC. dieser Lösung werden mit Wasser zu 1 Liter verdünnt; es entspricht 1 CC. der letzteren 0,05 Milligrammen Ammoniak.

Zur Bereitung des Kaliumquecksilberjodids (Nessler's Reagens) löst man 50 Grm. Jodkalium in 50 CC. heissem

1) Siehe meine qualitative Analyse p. 81.

Digitized by Google

Wasser und fügt so viel von einer concentrirten heissen Quecksilberchloridlösuug hinzu (20—25 Grm.), bis ein bleibender rother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht. Das Filtrat versetzt man mit 300 CC. Kalilauge (1 Thl. Kalihydrat in 2 Thln. Wasser) und verdünnt mit Wasser zu 1 Liter.

Zur Bestimmung des Ammoniaks giesst man 300 CC. des zu prüfenden Wassers in einen verschliessbaren Glascylinder, fügt 2 CC. Natriumcarbonat und 1 CC. Natronlauge (von obiger Concentration) hinzu und schüttelt. Hat sich der aus Erdcarbonaten etc. bestehende Niederschlag abgesetzt, so pipettirt man 100 CC. der klaren Flüssigkeit in einen hohen und engen Glascylinder (siehe Bestimmung der salpetrigen Säure) und fügt 1 CC. der Kaliumquecksilberjodidlösung hinzu. Wird hierdurch eine dunkelrothgelbe oder rothe Färbung hervorgerufen, so ist der Gehalt an Ammoniak zu bedeutend, man muss dann eine geringere Menge der mit Natriumcarbonat gefällten Flüssigkeit (5 bis 50 CC.) mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnen, so dass auf Zusatz des Reagenses die Flüssigkeit nur hellgelb gefärbt wird. Im Uebrigen verfährt man, wie bei der salpetrigen Säure angegeben wurde. Man versetzt je 100 CC. destillirtes Wasser mit 0,2—2 CC. der Chlorammoniumlösung und 1 CC. Kaliumquecksilberjodid und vergleicht die erhaltenen Färbungen. (Siehe p. 221.)

Die Methode gestattet nur dann eine genaue Bestimmung des Ammoniaks, wenn dessen Menge in 100 CC. Wasser 0,005 bis 0,1 Milligramme beträgt. (Tiemann.) Bei höherem Ammoniakgehalt muss demnach vorher eine entsprechende Menge destillirtes Wasser zugefügt werden.

Eine andere Methode der Ammoniakbestimmung siehe: Analyse der Mineralwasser.

Bestimmung der organischen Substanzen[1]).

Methode von Kubel. Dieselbe beruht auf der Oxydirbarkeit der organischen Substanzen in saurer Lösung

1) Die seitherige Bestimmungsmethode der organischen Substanzen, welche auch heute wohl noch angewendet wird, bestand darin,

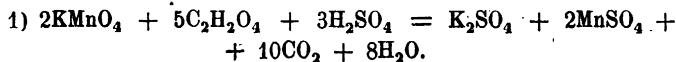
Digitized by Google

durch Kaliumpermanganat. Der Ueberschuss des hinzugefügten Chamäleons wird durch Oxalsäure zurücktitrirt [1]). Als Chamäleonlösung benutzt man eine solche, welche 0,32—0,34 Grm. krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter enthält. Diese wird auf $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung, welche durch Auflösen von 0,63 Grm. reiner krystallisirter Oxalsäure in 1 Liter Wasser erhalten wurde, gestellt. Bei der Titerstellung müssen genau dieselben Verhältnisse (Verdünnung etc.) wie bei dem wirklichen Versuche eingehalten werden. Man verfährt dabei, wie folgt:

100 CC. destillirtes Wasser werden in einem ungefähr 300 CC. fassenden Kochkolben mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und zum Kochen erhitzt. Dann lässt man aus der Bürette 3—4 CC. der Chamäleonlösung hinzufliessen, setzt das Kochen etwa 5 Minuten hindurch fort und reducirt das Chamäleon, nachdem man vorher den Kolben von der Lampe entfernt hat, mit 10 CC. $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure. Der Ueberschuss der hinzugefügten Oxalsäure wird wieder mit Chamäleon zurücktitrirt, d. h. man fügt zu der farblosen, noch warmen Flüssigkeit so viel Kaliumpermanganat, bis eine bleibende Röthung eintritt.

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass die hinzugefügten 10 CC. Oxalsäure 6,3 Milligramme krystallisirte

dass man den durch Abdampfen erhaltenen, bei 120—140° C. getrockneten und gewogenen Rückstand, zur Verflüchtigung der organischen Substanzen glühte und letztere aus der Gewichtsdifferenz berechnete. Da durch das Rothglühen die Erdcarbonate Kohlensäure verlieren, so wurde der geglühte Rückstand mit Ammoniumcarbonat befeuchtet und bei 120—140° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Es ist einleuchtend, dass durch das Glühen des Abdampfungsrückstandes die Zersetzung nicht allein auf Verflüchtigung der organischen Substanzen beschränkt bleibt, indem, abgesehen davon, dass gleichzeitig Ammoniakverbindungen, Nitrate etc. mitverflüchtigt werden, ein Theil des Calciumcarbonats durch Kieselsäure zersetzt wird, ferner Chlormagnesium in Magnesia und Chlorwasserstoffsäure zerfällt etc. etc.


1) $2KMnO_4 + 5C_2H_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$.

Digitized by Google

Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) enthalten und diese 3,16 Milligrammen Kaliumpermanganat oder 0,8 Milligrammen (zur Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure erforderlichem) Sauerstoff entsprechen.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen in einem Wasser verfährt man nun wie bei der Titerstellung. Man verwendet zu dem Versuche ebenfalls 100 CC. des zu prüfenden Wassers. Es ist selbstverständlich, dass, wenn nach dem Hinzufügen von 3—4 CC. Chamäleon nach dem Kochen die rothe Farbe desselben verschwindet, so viel Kaliumpermanganat hinzugefügt werden muss, bis dies nicht mehr der Fall ist.

Der Mehrverbrauch von Chamäleon als zur Oxydation der angewendeten 10 CC. Oxalsäure erforderlich ist, repräsentirt also die Menge von Kaliumpermanganat, welche durch die vorhandenen organischen Substanzen zersetzt wurde.

Bezeichnet x die Anzahl CC., welche 10 CC. der Oxalsäure entsprechen, y die durch die organischen Substanzen zersetzten CC. Chamäleon, so drückt $\frac{3,16 \cdot y}{x}$ die Theile von Kaliumpermanganat und $\frac{0,8 \cdot y}{x}$ die Theile Sauerstoff aus, welche zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser enthaltenen organischen Substanzen erforderlich sind.

Verbrauchten z. B. 100 CC. Wasser bis zur bleibenden Röthung 7,2 CC. Chamäleon und wurde diese Flüssigkeit mit 10 CC. der Normal-Oxalsäure entfärbt und dann noch 3,5 CC. Chamäleon hinzugefügt und entsprechen ferner 10 CC. der Normal-Oxalsäure 8,5 CC. Chamäleonlösung, so sind:

$$7,2 + 3,5 = 10,7; \quad 10,7 - 8,5 = 2,2 \text{ CC. Chamäleon.}$$

100000 Wasser gebrauchen demnach zur Oxydation:

$$\frac{2,2 \cdot 3,16}{8,5} = 0,8179 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

entsprechend:

$$\frac{2,2 \cdot 0,8}{8,5} = 0,2070 \text{ Theile Sauerstoff}^{1)}.$$

---

1) Kubel und Wood nehmen an, dass 5 Thle. organische Sub-

Digitized by Google

Enthält das zu untersuchende Wasser salpetrige Säure, so sind, da diese ebenfalls zersetzend auf Chamäleon einwirkt (p. 222), für jeden Theil salpetrige Säure in 100000 Theilen Wasser, 1,66 Thle. Kaliumpermanganat abzuziehen. Bei einem Gehalt des Wassers an Ammoniak oder Schwefelwasserstoff dampft man dasselbe vorher auf ungefähr $^2/_3$ seines ursprünglichen Volumens ein und ersetzt vor dem Titriren das verdampfte Wasser durch destillirtes.

Methode von Schulze. Dieselbe unterscheidet sich von der Kubel'schen Methode nur dadurch, dass die Oxydation der organischen Stoffe in alkalischer Lösung bewirkt wird. Die rothe Flüssigkeit wird dann, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, wieder durch Oxalsäure entfärbt und der Ueberschuss der letzteren wieder durch Chamäleon bestimmt.

Man verfährt hierbei ähnlich wie vorhin und versetzt 100 CC. des zu prüfenden Wassers mit $^1/_2$ CC. Natronlauge (aus Natrium und Lösen von 1 Thl. Natronhydrat in 2 Thln. Wasser erhalten) und, je nach der Menge vorhandener organischer Substanz, mit 10—15 CC. Chamäleon. Die Flüssigkeit wird jetzt ungefähr 10 Minuten lang gekocht (nach welcher Zeit dieselbe noch deutlich roth gefärbt sein muss) und nach dem Erkalten auf 50—60° C., 5 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und 10 CC. der Normal-Oxalsäure hinzugefügt. Die farblose Flüssigkeit wird dann wieder mit Chamäleon bis zur bleibenden Röthung versetzt. Die Berechnung geschieht wie vorhin.

Was nun die Zusammenstellung der gefundenen Resul-

---

stanz durch 1 Thl. Kaliumpermanganat oxydirt werden, der Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat in Milligrammen mit 5 multiplicirt ergab hiernach den Gehalt an organischer Substanz in 100000 Theilen Wasser. Diese Voraussetzung ist nach den neuerdings von Tiemann angestellten Versuchen nicht zutreffend. Tiemann fand nämlich, dass die absolute Gewichtsmenge der nicht flüchtigen organischen Stoffe bei verschiedenen Wassern in einem verschiedenen Verhältnisse zu der Menge des zur Oxydation der organischen Stoffe nothwendigen Kaliumpermanganats steht.

Digitized by Google

tate betrifft, so ist es jedenfalls am Richtigsten, die Bestandtheile im unverbundenen Zustande zu berechnen, also einfach die Mengen von Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetriger Säure, Kieselsäure, ferner die Mengen von Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium etc. in 100000 Theilen Wasser anzugeben. Jede Combination der vorhandenen Säuren mit den Oxyden ist eine mehr oder weniger willkürliche; in Bezug hierauf will ich nur andeuten, dass man gewöhnlich das Chlor zunächst an Natrium (zu Chlornatrium) und den Rest an Kalium bindet. Bleibt hierbei noch Chlor übrig, so wird dieses als mit Calcium (zu $CaCl_2$) verbunden, angenommen. Reicht dagegen das Chlor nicht zur Bindung von Natrium und Kalium aus, so wird der Rest der Alkalien als Sulfate in Rechnung gebracht. Den Rest der Schwefelsäure, beziehungsweise die ganze Menge derselben, bindet man an Calcium (zu $CaSO_4$) und berechnet den Rest des Calciums und das Magnesium als Carbonate. Ist Salpetersäure vorhanden, so wird diese gewöhnlich zunächst an Ammoniak und der Rest an Calcium gebunden. Die salpetrige Säure würde ebenfalls an Ammoniak zu binden sein. Enthält das Wasser bestimmbare Mengen von Eisen, so wird dies als an Kohlensäure gebunden ($FeCO_3$) betrachtet. Die Kieselsäure wird gewöhnlich unverbunden aufgeführt.

Mineralwasser.

1) Arbeiten an der Quelle.

Man stellt zunächst die physikalischen Verhältnisse der Quelle fest, überzeugt sich vom Aussehen, Geruch und Geschmack des Wassers, ermittelt ferner die Menge desselben, welche innerhalb einer Minute dem Ausflussrohre entströmt, und bestimmt (unter Beobachtung der Lufttemperatur) den Wärmegrad des Wassers. Es ist ferner nothwendig, das Verhalten des Wassers gegen blaues und rothes Lackmuspapier zu prüfen und sich zu überzeugen, ob die Farbenänderung des Papiers auch beim Trocknen dieselbe bleibt. Finden sich in der Quelle oder in den Ausflussröhren

Digitized by Google

schlammige Absätze oder fester Sinter vor, so werden Proben derselben in Stöpselgläsern gesammelt und zur Untersuchung mitgenommen.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Ein Gehalt an Schwefelwasserstoff lässt sich leicht an seinem Geruch oder an der Entfärbung von schwach gebläutem Jodstärkepapier erkennen, wenn man eine Portion des mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wassers in einer nicht ganz vollgefüllten Flasche schüttelt.

Die Menge von Schwefelwasserstoff wird mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt[1]). Als Jodlösung benutzt man eine solche, welche 1 Grm. Jod (in Jodkalium gelöst, siehe p. 79) im Liter enthält. Man misst ein Quantum des Wassers ab, versetzt mit Essigsäure und frisch bereiteter, verdünnter Stärkelösung und lässt aus der Bürette, unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit, tropfenweise von der Jodlösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Jodstärke bleibend eintritt. Hat man auf diese Art festgestellt, wie viel Jodlösung zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs erforderlich ist, so ist es zweckmässig, den Versuch in der Art zu wiederholen, dass man fast die ganze Menge der zur Zersetzung nothwendigen Jodlösung in ein Becherglas giesst und mit einem gleichen Quantum Mineralwasser vermischt. Man fügt dann zu der farblosen Flüssigkeit einige Tropfen Essigsäure und etwas Stärke und lässt aus der Bürette noch soviel Jodlösung hinzu, bis Bläuung der Flüssigkeit eintritt. Es erübrigt nun noch festzustellen, wie viel Jodlösung nothwendig ist, um ein, dem zum Versuche angewandten, gleiches

---

1) $H_2S + 2J = 2HJ + S$. Diese Zersetzung verläuft jedoch nur dann in der angegebenen Art, wenn der Gehalt an Schwefelwasserstoff 0,04 Procent nicht übersteigt. Ist dies der Fall, so muss ein abgemessenes Quantum Wasser mit einer genügenden Menge ausgekochten destillirten Wassers versetzt werden.

Digitized by Google

Quantum destillirten Wassers in gleicher Weise zu färben und diese Menge in Abzug zu bringen.

Bei warmen Mineralquellen kann die Schwefelbestimmung mit Jodlösung erst nach vollständigem Erkalten des Wassers vorgenommen werden. So sehr das Abkühlen, durch Einsenken der Flasche in kaltes Wasser, auch beschleunigt werden mag, so ist das Quantum Luft, welches das Mineralwasser beim Einfüllen aufnimmt, doch hinreichend, um eine gewisse Menge der Schwefelverbindung zu zersetzen. Es ist daher zweckmässig, die hierzu in Anwendung kommende Maassflasche vorher mit reinem Kohlensäuregas zu füllen und den Stopfen erst unter dem Wasserspiegel zu lüften.

Will man den Schwefelwasserstoff gewichtsanalytisch bestimmen, so versetzt man 2 Portionen des Wassers mit einer Auflösung von Chlorsilber in Natriumhyposulfit, welcher man etwas Ammoniak hinzufügt, und verschliesst die Flaschen sorgfältig mit einem Glasstopfen. Der entstandene Niederschlag wird nachher im Laboratorium filtrirt und mit Bromwasser oxydirt. In der von Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird die Schwefelsäure, nach dem Verjagen des Broms, als Baryumsulfat bestimmt (p. 2)[1]. Anstatt Brom kann zur Oxydation des Schwefelsilbers auch Königswasser angewendet werden.

Bei einem Gehalt des Mineralwassers an Schwefelwasserstoff muss man, um eine genaue Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure zu ermöglichen, entweder 2 Portionen desselben gleich an der Quelle auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure auskochen, bis es nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, oder, wenn dieses nicht angeht, die Schwefelverbindungen des Wassers auf Zusatz von Chlorcadmium in verschliessbaren Flaschen fällen. Die Schwefelsäure wird dann später in dem vom Schwefelcadmium erhaltenen Filtrat bestimmt.

---

1) Bestimmt man nach diesem Verfahren den Schwefelwasserstoff in der Aachener Kaiserquelle, so erhält man einen höheren Gehalt als durch Titrirung mit Jodlösung gefunden wird.

Digitized by Google

Der durch Chlorcadmium hervorgerufene Niederschlag kann auch dazu benutzt werden, um die ganze Menge des an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefels zu bestimmen. Man oxydirt denselben mit rauchender Salpetersäure und bestimmt die Schwefelsäure, nach dem Verjagen des Salpetersäureüberschusses, wie gewöhnlich.

Enthält das Wasser unterschwefelige Säure, so kann diese ebenfalls in der von Schwefelcadmium abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt werden. Man fällt dann zwei neue Portionen des Wassers mit einer Auflösung von Chlorcadmium und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Auflösung von Silbernitrat im Ueberschuss. Der entstandene Niederschlag von Schwefelsilber[1]) und Chlorsilber wird abfiltrirt, letzteres in Ammoniak und das Schwefelsilber in Salpetersäure gelöst. In dieser Flüssigkeit wird das Silber, nachdem der Ueberschuss an Salpetersäure verdampft wurde, als Chlorsilber bestimmt. 1 Molekül Chlorsilber entspricht 1 Molekül unterschwefeliger Säure.

Bestimmung des Eisenoxyduls.

Man braucht hierzu eine Chamäleonlösung, welche ungefähr 0,6 Grm. krystallisirtes Kaliumpermanganat enthält, und deren Titer kurz vorher bestimmt wurde, säuert etwa 500 CC. Wasser mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt das Chamäleon bis zum Eintreten der bekannten Reaction hinzufliessen. Man stellt hierbei das Becherglas auf ein Stück weisses Papier und beobachtet die Farbe, indem man von oben durch die Flüssigkeit durchsieht. Andererseits stellt man fest, wie viel CC. Chamäleon erforderlich sind, um in einem gleichen Quantum destillirten Wassers denselben Farbenton hervorzubringen, und zieht diese von den zur Oxydation des Eisenoxyduls verbrauchten CC. Chamäleon ab.

Diese Methode ist nicht anwendbar, wenn das zu prüfende Mineralwasser Schwefelwasserstoff enthält; in diesem

1) $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$.

Digitized by Google

Falle muss das Eisen gewichtsanalytisch bestimmt werden. (Siehe weiter unten.)

Bestimmung der Gesammtkohlensäure[1]).

Man bedarf hierzu einer Lösung von 1 Thl. krystallisirtem Chlorcalcium in 5 Thln. Wasser, welcher noch 10 Thle. Ammoniak vom spec. Gewicht 0,96 hinzugefügt werden. Diese Mischung muss mehrere Wochen vor der Anwendung bereitet sein und in wohlverschlossener Flasche aufbewahrt werden. Je nach der Menge vorhandener Kohlensäure senkt man nun eine mit dem Mineralwasser gefüllte Maassflasche von 200—1000 CC. Inhalt möglichst tief unter den Wasserspiegel und saugt mit Hülfe eines Kautschukschlauches das Wasser aus der Flasche heraus, wodurch dieselbe mit Wasser aus der Tiefe angefüllt wird. Den Inhalt giesst man in eine zweite zum Transport bestimmte Flasche, in welcher sich eine zur Bindung der Kohlensäure genügende Menge der klaren Chlorcalciumlösung befindet, und spült die Maassflasche mehrmals mit kleinen Mengen ausgekochten destillirten Wassers aus. Auf gleiche Art werden nun mehrere solcher Flaschen gefüllt und sorgfältig verkorkt, was am Besten durch, mit Blattkautschuk überzogenen Korken geschieht, die vorher mit destillirtem Wasser befeuchtet werden (Bunsen).

Bestimmung des specifischen Gewichts.

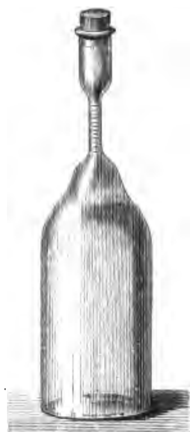
Bei gasreichen Mineralwassern ist es zweckmässig, die Bestimmung des spec. Gewichts an der Quelle vorzubereiten. Man bedient sich hierzu der von Fresenius vorgeschlagenen, 200—400 CC. haltenden Flaschen (Fig. 25). Der Hals der Flasche ist zu einer 50 Mm. langen und 5—6 Mm. weiten Röhre ausgezogen, an welcher eine Millimeterscala eingeätzt ist. Der Ausfluss ist rund und kann mit einem Kaut-

1) In Betreff der Analyse der in dem Wasser enthaltenen absorbirten und spontanen Gase verweise ich auf die „Gasometrischen Methoden“ von Robert Bunsen.

Digitized by Google

schukstopfen luftdicht verschlossen werden. Um die Flasche zu füllen, verschliesst man dieselbe mit dem Daumen, taucht sie möglichst tief unter den Wasserspiegel und lässt soviel Wasser einfliessen, dass die Flasche bis ungefähr in die Mitte des Halses gefüllt ist. Man schliesst dann die Oeffnung mit dem Daumen, nimmt die Flasche aus der Quelle heraus und verstopft dieselbe sofort mit dem Kautschukstopfen, welcher zur Vorsicht mit einem Bindfaden überbunden wird.

Fig. 25.



Füllen der Flaschen.

Zum Transportiren des zur Untersuchung im Laboratorium bestimmten Mineralwassers kann man sich gewöhnlicher Wein- oder Mineralwasserflaschen bedienen. Man senkt dieselben möglichst tief unter den Wasserspiegel, lässt das Wasser wieder ausfliessen und füllt wieder. Die Flaschen werden durch gute, mit Blattkautschuk überzogene Korke verstopft, das über den Hals der Flasche hervorragende Ende des Korks abgeschnitten und nach dem Abtrocknen versiegelt.

Um die in geringer Menge in dem Wasser enthaltenen Körper bestimmen zu können, füllt man ausserdem noch einige grosse Korbflaschen (Schwefelsäureballons) mit Wasser an.

2) Ausführung der Analyse.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Hat man diese bereits an der Quelle vorbereitet, so stellt man die betreffende Flasche mit einer anderen, mit destillirtem Wasser gefüllten und verkorkten Flasche,

Digitized by Google

mindestens 12 Stunden lang in einem Raume zusammen, so dass die Temperatur beider Flüssigkeiten eine gleiche wird. Dann notirt man den Stand der in der ersteren Flasche befindlichen Flüssigkeit und bestimmt ihr Gewicht. Die Flasche wird dann entleert, mit destillirtem Wasser aus der zweiten Flasche ausgespült und bis zu derselben Marke wie vorhin angefüllt. Hat man auch das Gewicht der mit destillirtem Wasser gefüllten Flasche bestimmt, so erübrigt es nur noch, das Gewicht der leeren Flasche festzustellen, zu welchem Zwecke dieselbe mit Alkohol und Aether ausgespült und vollkommen getrocknet wird.

Fig. 26.



Es ist selbstverständlich, dass die mit Mineralwasser oder destillirtem Wasser gefüllte Flasche nicht eher auf die Wage gesetzt wird, bis sie äusserlich sorgfältig mit Fliesspapier abgetrocknet und gereinigt wurde.

War eine Vorbereitung der specifischen Gewichtsbestimmung an der Quelle nicht erforderlich, so nimmt man dieselbe mit Hülfe eines gewöhnlichen Piknometers (Fig. 26) vor und benutzt hierzu das Wasser aus einer der an der Quelle gefüllten Flaschen.

Bestimmung der Gesammtkohlensäure.

Man benutzt hierzu den an der Quelle durch Chlorcalciumlösung hervorgerufenen Niederschlag. Ist zwischen der Fällung an der Quelle und der Analyse eine genügende Zeit verstrichen, so dass der ursprünglich amorphe Niederschlag krystallinisch geworden ist, so kann die Filtration (durch ein Faltenfilter) direct geschehen, während sonst die Flaschen eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt werden müssen. Es werden dann die Korke nur lose aufgesetzt,

Digitized by Google

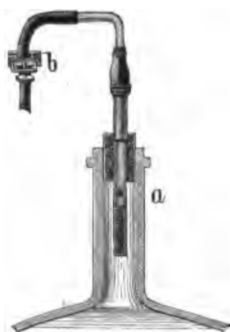
so dass die Flasche durch den durch Erwärmen entstehenden Druck nicht gesprengt wird. Den Niederschlag spült man in ein Kochfläschchen und bestimmt die Kohlensäure nach p. 20.

Da zur Fällung der Kohlensäure an der Quelle ein gemessenes Quantum Wasser benutzt wurde, so ist bei der Berechnung der in dem Wasser enthaltenen Kohlensäure das specifische Gewicht des Wassers zu berücksichtigen. Um das absolute Gewicht des Wassers zu finden, braucht man nur das angewandte Volumen, in CC. ausgedrückt, mit dem specifischen Gewicht zu multipliciren.

Bestimmung der Gesammtkohlensäure in mit Kohlensäure übersättigten Mineralwassern.

Man kommt zuweilen in den Fall, die Kohlensäure in den mit Mineralwasser gefüllten Flaschen oder Krügen zu bestimmen; man ermittelt dann sowohl die Menge der in dem Wasser unter Druck eingepressten, als auch die nach Aufhebung des Drucks in dem Wasser gelöst bleibende Kohlensäure. Man bedient sich hierzu eines scharfen, oben mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossenen Korkbohrers (Fig. 27), in welchen bei *a* eine kleine runde Oeffnung eingebohrt wurde. Um den Gasstrom der frei werdenden Kohlensäure reguliren zu können, ist das, in dem Kautschukstopfen eingelassene rechtwinklig gebogene Glasrohr bei *b* mit einem Schraubenquetschhahn verschlossen. Man bohrt nun den Korkbohrer so tief in den Stopfen ein, dass sich die bei *a* befindliche Oeffnung unterhalb des Korks befindet, verbindet dann den Schlauch bei *b* mit dem Absorptionsapparat (p. 20) und lässt durch allmähliches Oeffnen

Fig. 27.



Digitized by Google

des Quetschhahns einen langsamen Strom von Kohlensäure in den Apparat entweichen. Sobald keine Kohlensäurebläschen mehr in der Flüssigkeit aufsteigen, giesst man zur Bestimmung der noch im Wasser absorbirten Kohlensäure den Inhalt der vorher tarirten Flasche in Chlorcalciumlösung und verfährt wie früher angegeben.

Bestimmung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile.

Man tarirt eine der an der Quelle gefüllten Flaschen und dampft den Inhalt in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade ein. Bei gasreichen Wassern muss das erste Erhitzen mit einiger Vorsicht geschehen; es ist dann zweckmässig, die Schale nach dem jedesmaligen Einfüllen mit einem Uhrglas zu bedecken, bis keine Kohlensäurebläschen mehr aufsteigen. Die leere Flasche wird einige Male mit destillirtem Wasser ausgespült und zurückgewogen. Der beim Verdampfen des Wassers in der Platinschale bleibende Rückstand wird in einem Oelbade bei 160° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Führt man die gewogenen Salze in Sulfate über (durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Glühen auf Zusatz von Ammoniumcarbonat, p. 24), so kann das erhaltene Gewicht als eine Controle der ausgeführten Analyse benutzt werden. Es muss nämlich dieses mit dem Gewicht übereinstimmen, welches man erhält, wenn man die gefundenen Metalle (Kalium, Natrium, Calcium etc., mit Ausnahme des Eisens) auf Sulfate berechnet und hiervon die Menge des gefundenen Eisenoxyds, Kieselsäure und Phosphorsäure abzieht.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Je nach der Menge der vorhandenen Sulfate (welche man vorher durch eine qualitative Probe annähernd ermittelt) verwendet man hierzu den Inhalt einer oder mehrerer Flaschen. In letzterem Falle wird das Wasser vor der Fällung mit Chlorbaryum auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

durch Eindampfen concentrirt. In Betreff der Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelwasserstoffhaltigen Mineralwassern siehe p. 230.

Bestimmung des Chlors.

Dieselbe wird nach p. 216 ausgeführt. Bunsen schlägt vor, anstatt das durch Einäschern des Filters entstandene Silber wieder in Chlorsilber überzuführen (siehe p. 5) die Einäscherung des Filters an einem gewogenen Platindraht auszuführen und die Gewichtszunahme des Drahtes zu bestimmen.

Enthält das Mineralwasser Brom oder Jod, so gehen dieselben in den Chlorsilberniederschlag über und müssen nachher in Abzug gebracht werden.

Bestimmung von Brom, Jod, Fluor und Bor.

Da diese Körper nur in ganz geringer Menge vorzukommen pflegen und zur Bestimmung derselben ein grösseres Quantum Wasser verdampft werden muss, so kann dieselbe zweckmässig in einer und derselben Wassermenge ausgeführt werden. Man verdampft den Inhalt eines an der Quelle gefüllten grossen Ballons, indem man dafür Sorge trägt, dass das Wasser durch successiven Zusatz von Natriumcarbonat fortwährend schwach alkalisch reagirt. - Letzteres ist indess nicht erforderlich, wenn das Wasser zu der Klasse der alkalischen Mineralwasser gehört. Den erhaltenen Rückstand digerirt man wiederholt mit grösseren Mengen von destillirtem Wasser und bringt den in Wasser unlöslichen Theil auf ein Filter. Derselbe enthält, neben den Carbonaten und Sulfaten der alkalischen Erden und Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure etc., die ganze Menge von Fluor als Fluorcalcium. Man behandelt denselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um die Erdcarbonate sowie Eisenoxyd, Manganoxyd etc., in Lösung zu bringen, und schmilzt den Rückstand (aus den Erdsulfaten, Fluorcalcium und Kieselsäure

Digitized by Google

bestehend) im Platintiegel mit Natriumcarbonat. Der wässerige Auszug der Schmelze enthält neben Natriumsilicat alles Fluor als Fluornatrium, während die alkalischen Erden als Carbonate ungelöst zurückbleiben. Zur Abscheidung der Kieselsäure und Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium verfährt man genau wie p. 98 angegeben wurde.

Die durch Digeriren des Abdampfungsrückstandes erhaltene wässerige Lösung (Filtrat von den Carbonaten und Sulfaten der alkalischen Erden etc.) wird zur Bestimmung von Bor, Jod und Brom in drei gewogene Portionen getheilt. Den einen Theil versetzt man zur Bestimmung der Borsäure mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, fügt ungefähr 1 Grm. Chlormagnesium und etwas Chlorammonium hinzu und übersättigt dann mit Ammoniumcarbonat. Die Flüssigkeit wird in einer Platinschale zur Trockene verdampft, man fügt während des Eindampfens von Zeit zu Zeit Ammoniak hinzu, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch reagirt, und glüht schliesslich den aus Borsäure, Chlormagnesium und Magnesia bestehenden Rückstand. Derselbe wird mehrmals mit heissem Wasser extrahirt und das Filtrat nochmals, (um die letzten Reste von Borsäure zu erhalten) auf Zusatz von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak zur Trockne gebracht. Der jetzt erhaltene Rückstand wird, nachdem er wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen und gut ausgewaschen wurde, mit dem ersten, ebenfalls vollkommen ausgewaschenen Rückstand in einen gewogenen Platintiegel gebracht, mehrmals auf Zusatz von wenig Wasser eingedampft und schliesslich geglüht und gewogen. Man verwendet nun zunächst einen geringen Theil des Gemenges zur qualitativen Probe auf Borsäure, indem man eine Spur davon am Platindraht mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und die Flammenreaction anstellt. Ist Borsäure vorhanden, so theilt man den zurückgewogenen Rückstand in 2 Theile, den einen, grösseren Theil löst man in kalter Salpetersäure und fällt das Chlor als Chlorsilber, während man den anderen Theil in Chlorwasserstoffsäure löst und die Magnesia

Digitized by Google

als Magnesiumpyrophosphat bestimmt (p. 3). (Bunsen.)

Bezeichnet:

A das Gewicht des aus Borsäure, Chlormagnesium und Magnesia bestehenden Gemenges,

B das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers,

C das Gewicht des erhaltenen Magnesiumpyrophosphats,

x die gesuchte Menge Borsäure,

so ist:

$$x = A - \frac{Cl - O}{AgCl} . B - \frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7} . C$$

oder $x = A - 0{,}19142\ B - 0{,}36037\ C$.

Zur Bestimmung des Jods in dem zweiten Theil der wässerigen Lösung lassen sich verschiedene Wege einschlagen. Ist die Menge desselben einigermaassen bedeutend, so schlägt man es als Jodpalladium (PdJ_2) nieder. Man säuert die Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure an und fügt Palladiumchlorür oder -nitrat bis zur vollständigen Ausfällung hinzu. Das Jodpalladium wird nach 48 Stunden auf einem bei 80° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und bei 80° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Man kann auch den Niederschlag im Platin- oder Porzellantiegel glühen und aus dem rückständigen Palladium die Menge von Jod berechnen.

Bei geringen Mengen von Jod sind folgende Methoden zweckmässiger. Man scheidet das Jod, nachdem man die Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat, durch einige Tropfen einer Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder durch rauchende Salpetersäure aus und schüttelt die Flüssigkeit längere Zeit in einem verschliessbaren Glase mit Schwefelkohlenstoff. Ist alles Jod in Schwefelkohlenstoff übergegangen, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht die Schwefelkohlenstofflösung aus und spült dieselbe in ein kleines Stöpselglas. Man lässt nun tropfenweise und unter jedesmaligem Umschütteln eine sehr verdünnte Auflösung von Natriumhyposulfit hinzufliessen, bis die violette Färbung der

Digitized by Google

Flüssigkeit eben verschwindet. Den Titer des Natriumhyposulfits bestimmt man auf gleiche Weise, indem man wenige Cubikcentimeter Jodlösung von bekanntem Gehalt (etwa $^1/_{100}$ Normallösung) mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und diese Lösung mit Natriumhyposulfit entfärbt.

Bunsen wendet zur Ausscheidung und gleichzeitigen Bestimmung des Jods Chlorwasser von bekanntem Chlorgehalt an. Zur Bestimmung von geringen Mengen von Jod wird das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Chlorwasser mit der 20fachen Menge und zur Bestimmung grösserer Jodmengen mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Der Titer dieser Flüssigkeit kann auf die Art bestimmt werden, dass man ein abgemessenes Quantum derselben (von dem verdünnten Chlorwasser 100—150 CC. und von dem concentrirteren etwa 40 CC.) in Jodkalium einfliessen lässt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit bestimmt (p. 79).

Man versetzt nun die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Flüssigkeit mit soviel Chloroform, dass nach dem Schütteln (in einem Stöpselglase) einige CC. des letzteren ungelöst bleiben und lässt aus der Bürette tropfenweise Chlorwasser hinzufliessen, indem man die Flüssigkeit nach jedesmaligem Zusatz stark umschüttelt. Es wird dies so lange fortgesetzt, bis die violette Farbe des Chloroforms eben verschwunden oder die von ausgeschiedenem Brom hervorgerufene gelbliche Färbung eingetreten ist.

Bei Anwendung von Palladiumnitrat zur Fällung des Jods als Palladiumjodür kann die filtrirte Flüssigkeit auch zur Bestimmung von Brom benutzt werden; es ist jedoch dann nothwendig, vorher das Chlor fast vollständig zu entfernen. Man versetzt mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockene und extrahirt den Rückstand wiederholt mit warmem, absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung enthält die ganze Menge von Brom (an Kalium oder Natrium gebunden) neben geringen Mengen von Chloralkalien. Der Alkohol wird durch Eindampfen der mit einigen Tropfen

Digitized by Google

Natronlauge versetzten Flüssigkeit entfernt und Chlor und Brom, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, auf Zusatz von Silbernitrat gefällt. Das Brom lässt sich nun leicht aus dem Gewichtsverlust bestimmen, welcher entsteht, wenn man den in einer Kugelröhre gewogenen Niederschlag in einem Strom von Chlorgas erhitzt, bis keine Abnahme des Gewichts mehr erfolgt und alles Brom durch Chlor substituirt ist.

Das Brom kann ebenfalls in derselben Flüssigkeit bestimmt werden, wenn das Jod vorher durch reine Untersalpetersäure und Schwefelsäure ohne Zusatz von Salpetersäure ausgeschieden wird. Es ist dann das Brom in der von Schwefelkohlenstoff abgegossenen Flüssigkeit enthalten. Die Bestimmung desselben neben Chlor geschieht wie vorhin.

Bunsen bedient sich zur Bestimmung desselben ebenfalls des titrirten Chlorwassers. Zu diesem Zwecke wird die mit Chlorwasserstoffsäure fast neutralisirte dritte Portion der Lösung (siehe oben) in einer weissen Porzellanschale kochend, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, dann mit Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht und nun zu der kochenden Flüssigkeit tropfenweise Chlorwasser aus der dicht über dem Niveau der Flüssigkeit befindlichen Bürette hinzugelassen. Es werden hierdurch sowohl Brom wie Jod ausgeschieden, welche die Flüssigkeit gelb färben und durch anhaltendes Kochen verflüchtigt werden. Sobald also die Flüssigkeit wieder farblos geworden ist, fügt man eine neue Menge von Chlorwasser hinzu und setzt dies fort, bis der nächste Tropfen desselben keine Färbung der Flüssigkeit mehr bewirkt.

Die Quantität von Brom ergibt sich, wenn man von den verbrauchten CC. Chlorwasser die dem Jod entsprechenden CC. in Abzug bringt und den Rest der CC. Chlorwasser auf Brom berechnet.

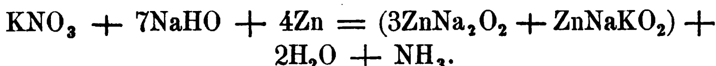
Ist die ursprüngliche Flüssigkeit von gelösten organischen Substanzen gefärbt, so wird dieselbe auf Zusatz von Natronhydrat in einer Platinschale abgedampft und der Rückstand im Silbertiegel geglüht.

Digitized by Google

Bestimmung der Salpetersäure.

Die Bestimmung wird nach p. 217 ausgeführt.

Es lässt sich auch die Bestimmung der Salpetersäure mit der des Ammoniaks vereinigen. Man benutzt dann den nach der Austreibung des Ammoniaks durch Natron- oder Kalilauge in der Retorte bleibenden Rückstand (siehe weiter unten) und führt die Salpetersäure durch Erwärmen mit Zink in Ammoniak über:



$$KNO_3 + 7NaHO + 4Zn = (3ZnNa_2O_2 + ZnNaKO_2) + 2H_2O + NH_3.$$

Der Inhalt der Retorte wird dann noch weiter durch Eindampfen concentrirt, die Zersetzung durch Zinkpulver eingeleitet und das Gasgemisch von Ammoniak und Wasserstoff in einer Vorlage mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. (siehe p. 24.) (B u n s e n wendet statt des Zinkpulvers 4—6 Zink-Eisenspiralen an, welche man durch Umwickeln eines Glasstabes mit aufeinandergelegten Zink- und Eisenstreifen erhält. Dieselben werden vor der Anwendung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gereinigt.) Nach 12 Stunden erhitzt man den Inhalt der Retorte im Wasserbade, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, verdünnt dann mit destillirtem Wasser und setzt das Erhitzen über freiem Feuer fort, bis die Hälfte des Retorteninhaltes überdestillirt ist.

Wie bereits p. 26 angedeutet wurde, kann man das Ammoniak auch in eine abgemessene Menge von Normaloxalsäure leiten, (wozu sich in diesem Falle $^1/_{100}$ Normalsäure eignet) und die nicht neutralisirte Säure mit Ammoniak oder Natronlauge zurücktitriren. (Siehe auch p. 284).

Bezeichnet in diesem Falle:

t die Anzahl der zum Versuche angewendeten CC. Oxalsäure,

a das Gewicht der in einem CC. enthaltenen Säure $(C_2H_2O_4 + 2H_2O)$,

t_1 die nach der Destillation in der Vorlage enthaltenen CC. nicht neutralisirter Säure,

Digitized by Google

so enthält das Wasser:

$$\frac{N_2O_5}{C_2H_2O_4 + 2H_2O} \text{ a } (t-t_1) \text{ Grm. Salpetersäure.}$$

Bestimmung des Ammoniaks.

Man verwendet hierzu 1000—2000 Grm. Wasser, welche vorher entweder in der Retorte selbst oder in einer Porzellanschale, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bis auf einen geringen Rest concentrirt werden. Im Uebrigen verfährt man wie p. 24 angegeben wurde.

Bestimmung von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Eisen, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure und Kieselsäure (organischer Substanz).

Man verdampft etwa 5000 Grm. Wasser[1]) auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einer Platinschale zur Trockne, indem man hierbei die oben angedeuteten Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht lässt. (Siehe Bestimmung der festen Bestandtheile.) Da beim längeren Stehen der Flaschen leicht etwas Calciumcarbonat, bei eisenhaltigen Wassern auch Eisenoxyd ausgeschieden sein kann, so ist es nothwendig, die entleerten Flaschen zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser auszuspülen.

Der vollständig trockne Rückstand, welchen man zur Abscheidung der Kieselsäure bei 120° C. weiter erhitzen kann, wird, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, im Wasserbade schwach erwärmt und in Wasser gelöst. Es bleibt hierbei die Kieselsäure zurück, welche abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht und gewogen wird (p. 106). Ist dieselbe von beigemengten organischen Stoffen gefärbt, so zieht man den Niederschlag vor dem Glühen mit reinem Alkohol und Aether aus. Der beim Verdunsten derselben bleibende Rückstand wird

1) Die Menge des abzudampfenden Wassers richtet sich übrigens nach dem Gehalt an festen Bestandtheilen, so dass man bald mehr, bald weniger Wasser hierzu anwenden kann.

Digitized by Google

gewogen und als „organische Substanzen“ in Rechnung gebracht [1]).

Die Kieselsäure ist durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium auf ihre Reinheit zu prüfen (p. 106) und event. der hier bleibende, Spuren von Baryum- oder Strontiumsulfat (Titansäure) enthaltende Rückstand in Lösung zu bringen und der übrigen Flüssigkeit hinzuzufügen.

Das von Kieselsäure erhaltene Filtrat erwärmt man auf Zusatz von Salpetersäure und fällt Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure (am Besten in einer Platinschale) mit Ammoniak. Der Niederschlag (I) wird unvollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, dann wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei gewöhnlich ein Rest von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt (siehe p. 112), und die Fällung von Thonerde etc. in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak wiederholt. Die Trennung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphoräure kann nach der Methode von Berzelius bewirkt werden. Man schmilzt den Niederschlag mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von 6 Thln. Natriumcarbonat und $1^1/_2$ Thln. Kieselsäure im Platintiegel und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Der wässerige Auszug enthält neben Kieselsäure und überschüssigem Natriumcarbonat sämmtliche Phosphorsäure an Natrium gebunden. Zur Abscheidung der Kieselsäure erwärmt man die Flüssigkeit mit Ammoniumcarbonat und scheidet im Filtrate den Rest derselben durch Eindampfen der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung in einer Platinschale ab. In der wässerigen Lösung des Rückstandes wird die Phosphorsäure, nachdem die geringe Menge Kieselsäure abfiltrirt wurde, mit Chlormagnesiumlösung gefällt (p. 12).

Der in Wasser unlösliche Theil der Schmelze wird zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde mit starker

1) Ueber die Bestimmung der organischen Substanzen durch Glühen des Abdampfungsrückstandes siehe p. 224 Anmerkung.

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure digerirt und die Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden. Das erhaltene Filtrat fällt man mit einem Ueberschuss von reiner (thonerdefreier) Kalilauge und filtrirt, nach längerem Digeriren im Wasserbade, den aus Eisenoxyd bestehenden Niederschlag ab. Derselbe wird nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Eisenoxyd geglüht und gewogen.

Um die Thonerde aus der Lösung in Kalihydrat abzuscheiden, säuert man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt die Thonerde mit Ammoniak (p. 23).

Die von dem Niederschlage I abfiltrirte Flüssigkeit bringt man in einen Becherkolben von geeigneter Grösse und fällt das Mangan durch Schwefelammonium in geringem Ueberschuss (Niederschlag II). Um bei dem Stehenlassen der Flüssigkeit eine Ausscheidung von Calciumcarbonat zu vermeiden, füllt man den Kolben mit ausgekochtem Wasser an und verstopft denselben. Das abfiltrirte Schwefelmangan kann indess immer noch geringe Mengen von Calciumcarbonat enthalten. Man löst es daher in Essigsäure (wobei etwa vorhandenes Zink, Kobalt und Nickel zurückbleiben; p. 191), und wiederholt die Fällung wie vorhin. Das erhaltene Filtrat wird dem Uebrigen hinzugefügt.

Zur Trennung der übrigen Körper wird vorerst die vom Schwefelmangan (Niederschlag II) abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und so lange erwärmt, bis dieselbe nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Der Schwefel wird abfiltrirt und das Filtrat nach der Neutralisation durch Ammoniak mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzt. Hat sich das Calciumoxalat abgesetzt, so wird dasselbe abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Lösen in Chlorwasserstoffsäure neuerdings auf Zusatz von Ammoniak und etwas Ammoniumoxalat gefällt (Niederschlag III). Das Calciumoxalat wird durch Glühen entweder in Carbonat oder Calciumoxyd übergeführt und gewogen (p. 1).

Bei Gegenwart von Baryum und Strontium gehen diese

Digitized by Google

in den Kalkniederschlag über. Derselbe kann ausserdem noch geringe Mengen von Magnesia enthalten. Zur Bestimmung dieser Körper erhitzt man den gewogenen Niederschag im Platintiegel mit Salpetersäure, bis eine klare Lösung entsteht und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand enthält die Erden als Nitrate. Man erwärmt denselben mit einer möglichst geringen Quantität von absolutem Alkohol und filtrirt nach 24stündigem Stehen die unlöslichen Nitrate von Baryum und Strontium ab (p. 15). Das Filtrat enthält Calcium- und Magnesiumnitrat. Dasselbe wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, nachdem man wieder abgedampft und in Wasser gelöst hat, der Kalk als Calciumoxalat gefällt. Zur Abscheidung der Magnesia wird die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen entfernt und die Magnesia in der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Rückstandes auf Zusatz von Ammoniak und Phosphorsalz gefällt (p. 3).

Baryum- und Strontiumnitrat werden auf dem Filter in heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 140° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Um dieselben zu trennen, führt man die Nitrate durch starkes Glühen über dem Gebläse zuerst in Oxyde und dann durch Lösen der letzteren in Chlorwasserstoffsäure in Chloride über. Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wobei Chlorbaryum ungelöst zurückbleibt. Dasselbe wird durch Filtration von dem Chlorstrontium getrennt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann auf dem Filter in heissem Wasser gelöst und durch Eindampfen in einem gewogenen Platintiegel auf Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Baryumsulfat übergeführt.

Das in Lösung befindliche Chlorstrontium wird auf gleiche Art in Sulfat übergeführt, nachdem der Alkohol vorher durch Abdampfen entfernt wurde.

Die vom Calciumoxalat (Niederschlag III) abfiltrirte

Digitized by Google

Flüssigkeit enthält die Magnesia nebst geringen Mengen von Kalk. Man bringt das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, entfernt die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen und löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In dieser Auflösung wird die Magnesia als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt (p. 3). Um den in dem Magnesiumpyrophosphat enthaltenen Kalk zu gewinnen, löst man den gewogenen Niederschlag in starker Chlorwasserstoffsäure, fällt mit Ammoniak und löst wieder in Essigsäure. Aus dieser Auflösung wird der Kalk durch Ammoniumoxalat gefällt.

Bestimmung von Kalium und Natrium.

Bei kochsalzreichen Mineralwassern reicht für diese Bestimmung der Inhalt einer oder zweier Flaschen aus, während im anderen Falle ein grösseres Quantum Wasser verarbeitet werden muss. Dasselbe wird in einer Porzellanschale durch Eindampfen concentrirt und kochend mit einem Ueberschuss von Barytwasser gefällt. Das Filtrat wird in einer Platinschale verdampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und das Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Die von Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale, entfernt die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen und versetzt die wässerige Lösung des Rückstandes wieder mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Erhält man hierdurch noch einen Niederschlag von Baryumcarbonat, so behandelt man das Filtrat wieder wie vorhin und setzt das Eindampfen und Fällen so lange fort, als durch Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat noch eine Fällung entsteht. Den schliesslich erhaltenen, von Ammoniaksalzen befreiten Rückstand löst man in Wasser und digerirt die Lösung, um die letzten Reste von Magnesia zu fällen, in einer Platinschale 2 Stunden hindurch mit etwas frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Das Filtrat wird in einer Platinschale verdampft und zur Verjagung der geringen Menge von Quecksilberchlorid,

Digitized by Google

schwach erhitzt. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, verdampft das Filtrat in einem gewogenen Platintiegel auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne und erhitzt den vollständig trocknen Rückstand in dem gut verschlossenen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth. Kali und Natron werden nach p. 29 getrennt.

Die erhaltenen Chloralkalien sind stets noch durch geringe Mengen von Chlormagnesium verunreinigt, ferner enthalten dieselben alles Lithium als Chlorlithium.

Um das Chlormagnesium zu bestimmen, dampft man die von Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit, zur Verjagung des Alkohols, im Wasserbade ab und spült den Rückstand in einen langhalsigen Glaskolben. Nachdem man durch Kochen der Flüssigkeit die Luft in dem Kolben verdrängt hat, setzt man denselben mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung und erwärmt. Hierdurch wird sowohl das überschüssig zugefügte Platinchlorid als das in Lösung befindliche Natriumplatinchlorid unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt man das Platin ab und fällt in dem Filtrate die Magnesia wie gewöhnlich. Das erhaltene Magnesiumpyrophosphat wird auf Chlormagnesium ($MgCl_2$) berechnet und von den gewogenen Chloralkalien abgezogen (Laspeyres).

Die Bestimmung des Lithiums siehe weiter unten.

Directe Bestimmung des Natriumcarbonats.

Bei der Analyse alkalischer Mineralwasser zieht man es häufig vor, die Menge des darin gelöst enthaltenen Natriumcarbonats direct zu bestimmen. Zu diesem Zwecke kocht man, je nach der Menge Natriumcarbonat, 100—300 Grm. Wasser längere Zeit in einer Platinschale und filtrirt die ausgeschiedenen Erdcarbonate etc. ab. Der Niederschlag wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und das Filtrat in zwei Hälften getheilt. Die eine Hälfte dampft man auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ab und bestimmt

Digitized by Google

in dem, von Chlorwasserstoffsäure vollständig befreiten Rückstand das Chlor wie gewöhnlich. Um aus dem erhaltenen Chlorsilber das Natriumcarbonat berechnen zu können, muss man von dem erhaltenen Gewicht die Menge Chlorsilber in Abzug bringen, welche dem im Wasser enthaltenen Chlornatrium entspricht. (Siehe Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.) Dann ist zu berücksichtigen, dass bei Gegenwart von Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen diese ebenfalls in Chlornatrium übergeführt werden und eine dem Brom-, Jod- und Schwefelnatrium entsprechende Menge von Chlorsilber abzuziehen ist. Endlich geht noch stets etwas Magnesia als Magnesium-Natriumcarbonat in das Filtrat über, welches zu Chlormagnesium umgesetzt wird. Um letzteres zu bestimmen, fällt man in der zweiten Hälfte des oben erhaltenen Filtrats die Magnesia wie gewöhnlich und berechnet aus dem Magnesiumpyrophosphat die demselben entsprechende Menge von Chlorsilber. Die schliesslich übrig bleibende Menge von Chlorsilber ist auf Natriumcarbonat zu berechnen.

Bestimmung des Lithiums und Nachweisung von Cäsium und Rubidium.

Gewöhnlich enthalten die Mineralwasser nur geringe Mengen von Lithiumverbindungen, so dass man zu deren Bestimmung grössere Mengen von Wasser abdampfen muss. Ist zur Bestimmung von Kali und Natron ein bedeutenderes Quantum Wasser verwandt worden, so kann das Lithium gleichzeitig mit diesen bestimmt werden. Man dampft die von dem ausgeschiedenen metallischen Platin abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, extrahirt den Rückstand von Chlornatrium und Chlorlithium mit Aetheralkohol und verfährt, wie weiter unten angegeben.

Verwendet man zur Lithiumbestimmung ein besonderes Quantum Wasser, so kann mit dieser gleichzeitig der Nachweis von Rubidium und Cäsium geführt werden. Zur Abscheidung der Erdcarbonate, des Eisenoxyds, Manganoxyds

Digitized by Google

etc., verfährt man, wie bei der Bestimmung von Brom, Jod Fluor und Bor (p. 237) angegeben wurde, und verdampft den Inhalt auf Zusatz von Natriumcarbonat zur Trockne. Der erhaltene Rückstand wird wiederholt mit Wasser extrahirt und das Filtrat, nachdem es durch Eindampfen concentrirt und mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert wurde, in der Kälte mit Platinchlorid gefällt. Der erhaltene Niederschlag enthält neben Kaliumplatinchlorid Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid, während Lithiumplatinchlorid (neben Natriumplatinchlorid) in Lösung bleibt. Die Nachweisung von Rubidium und Cäsium neben Kalium beruht auf der leichteren Lösbarkeit des Kaliumplatinsalzes in Wasser. Der Platinniederschlag wird nach 24stündigem Stehen abfiltrirt und in einer Platinschale 25 bis 30 Mal mit kleinen Quantitäten Wasser ausgekocht; man fügt nur so viel Wasser hinzu, dass der Niederschlag eben damit bedeckt wird. Scheidet sich nach dem Erkalten der decantirten wässerigen Lösungen ein Niederschlag aus, so wird derselbe nochmals in gleicher Weise behandelt, dann mit dem ersten Rückstand vereinigt und spectralanalytisch auf Cäsium und Rubidium untersucht.

Zur Bestimmung des Lithiums zersetzt man vorerst die Platindoppelsalze durch Wasserstoffgas (p. 248) und kocht das Filtrat, zur Entfernung der noch vorhandenen alkalischen Erden, mit Barytwasser. Der Ueberschuss von Baryt sowie noch Reste von Kalk etc., werden in der filtrirten Flüssigkeit durch Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat ausgeschieden, dann das Filtrat in einer Platinschale verdampft und der Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze schwach geglüht. Man löst den Rückstand in Wasser und säuert die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure an. Bei kochsalzreichen Mineralwassern empfiehlt es sich das Chlornatrium vor dem Extrahiren mit Aetheralkohol möglichst zu entfernen. Man concentrirt dann die saure Flüssigkeit durch Eindampfen, giesst das auskrystallisirte Chlornatrium auf einen Trichter, wäscht dasselbe mit kaltem Wasser mehrmals aus und behandelt

Digitized by Google

die Mutterlauge noch einmal auf gleiche Art (Bunsen). Schliesslich wird die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, längere Zeit über freiem Feuer, zur Entfernung des Wassers, erhitzt und dann wiederholt mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether ausgezogen. Diese Operation wird solange fortgesetzt, bis eine kleine Probe des Filtrats keine Flammenreaction auf Lithion mehr zeigt. Man verdunstet dann die alkoholische Lösung im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser und prüft mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, ob noch eine Fällung von Kalk etc. entsteht. Ist letzteres der Fall, so muss das Filtrat verdampft und die wässerige Lösung des geglühten Rückstandes nochmals mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt werden. Den schliesslich erhaltenen Rückstand löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und behandelt den scharf getrockneten Rückstand der Lösung mit Aetheralkohol. Die hierbei etwa noch zurückbleibende geringe Menge von Chlornatrium wird abfiltrirt und das Lithium in dem Filtrate nach p. 88 bestimmt.

Qualitative Nachweisung von Kupfer, Wismuth, Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Kobalt, Nickel, Zink, Baryum, Strontium und Titan.

Diese Körper sind in solch minimaler Menge in den Mineralwassern enthalten, dass zur Nachweisung derselben in den meisten Fällen selbst grössere Quantitäten von Wasser kaum genügen würden. Hierzu ist aber der an der Quelle gesammelte Absatz oder Sinter sehr geeignet, welcher durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von dem anhängenden Mineralwasser vollständig gereinigt wird. Zur Nachweisung von Arsen, Antimon und Zinn schmilzt man einen Theil desselben mit dem doppelten Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Salpeter und dampft die wässerige Lösung der Schmelze auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne. Die wässerige Auflösung des Rückstandes wird, zur Reduc-

Digitized by Google

tion der Arsensäure, mit schwefeliger Säure gekocht und, nachdem diese wieder verjagt, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Durch Behandeln des Niederschlages mit Schwefelnatrium oder -kalium gehen die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn in Lösung; kocht man dieselbe mit einem Ueberschuss von schwefeliger Säure und dampft die Flüssigkeit auf $^1/_3$ ihres Volumens ab, so wird Antimon und Zinn gefällt, Arsen bleibt in Lösung (p. 55). Die fernere Nachweisung geschieht am sichersten durch Flammenreactionen[1]).

Zur Nachweisung der übrigen vorhandenen Metalle digerirt man einen anderen Theil des Quellenabsatzes mit Chlorwasserstoffsäure und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas gefällt und der Niederschlag, zur Zerstörung der mitgefällten organischen Substanzen mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Kalihydrat und digerirt mit Schwefelnatrium. Die rückständigen Sulfüre werden in Salpetersäure gelöst und zur Fällung des Bleis mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft. Kupfer und Wismuth finden sich in dem von Bleisulfat erhaltenen Filtrat und werden durch Ammoniumcarbonat getrennt. Die erhaltenen Niederschläge sind, nach dem Verfahren von Bunsen durch Reduction am Kohlenstäbchen näher zu prüfen[2]).

Das von dem Schwefelwasserstoffniederschlage erhaltene Filtrat enthält Mangan, Kobalt, Nickel etc.; dasselbe wird mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und der Niederschlag wie gewöhnlich untersucht[3]). Bei der Untersuchung eisenreicher Sinter empfiehlt Bunsen, zur Nachweisung von Kobalt und Nickel, die von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, nach Ent-

1) Siehe meine qualitative Analyse: Bunsen'sche Flammenreactionen p. 53.

2) Ibid. p. 55.

3) Ibid. p. 72.

Digitized by Google

fernung des Schwefelwasserstoffs mit Natriumcarbonat zu neutralisiren und mit frischgefälltem Schwefelmangan zu kochen. Kobalt und Nickel gehen in den Niederschlag über und werden durch Behandeln desselben mit Essigsäure von dem Schwefelmangan getrennt.

Baryum, Strontium und Titan sind in dem, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Theil des Sinters, nach dem gewöhnlichen Verfahren zu suchen. Die rückständige Kieselsäure wird nach p. 106 auf einen Gehalt an Titan geprüft.

Aschen.

Bestandtheile: Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Fig. 28.



Zur Herstellung der Asche können die bei 100° C. getrockneten Pflanzentheile, Samenkörner, Früchte etc., entweder in einer Muffel oder in einer grösseren Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert werden. Die letztere Methode ist für alle Fälle anwendbar, wenn man nach dem Vorschlag von F. Schulze, den Luftzug durch einen Lampencylinder vermehrt, welchen man ein wenig in die Platinschale einsenkt (Fig. 28). Die Einäscherung gelingt schon bei ganz schwacher Rothglühhitze und ist hierbei keine Verflüchtigung der Alkalien etc. zu befürchten. Bleibt das Gewicht der Schale constant, so wird die Asche fein gepulvert und in einem Stöpselglas aufbewahrt.

Digitized by Google

Ungefähr 10 Grm. der Asche werden in einem gut verschliessbaren Glascylinder von etwa 300 CC. Inhalt mit ungefähr 20 CC. Wasser übergossen und der Cylinder mit Kohlensäuregas gefüllt. Man schüttelt dann den Inhalt des verschlossenen Cylinders tüchtig um, füllt wiederum mit Kohlensäure und wiederholt das Schütteln und Einleiten von Kohlensäure so lange, bis die Flüssigkeit vollständig gesättigt ist. Dann wird der ganze Inhalt des Cylinders in eine Schale gespült, im Wasserbade verdampft und der Rückstand einige Zeit auf 160° C. erhitzt. Hat sich an den Wänden des Cylinders krystallinisches Calciumcarbonat ausgeschieden, welches sich durch Schütteln mit Wasser nicht entfernen lässt, so bringt man neuerdings eine kleine Quantität Wasser in den Cylinder und führt durch Sättigen mit Kohlensäure das Calciumcarbonat in lösliches Calciumhydrocarbonat über. Der getrocknete Rückstand wird mit Wasser zur vollständigen Entfernung der Alkalisalze extrahirt, das Unlösliche auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, und das Filtrat wieder durch Eindampfen concentrirt. Es wird hierdurch gewöhnlich etwas Calciumsulfat ausgeschieden, welches ebenfalls auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und vorerst aufgehoben wird. Die vom Gyps abgelaufene Flüssigkeit fängt man am Besten in einem gewogenen Tropfkolben auf, indem man Sorge trägt, dass keine Tropfen an den Wänden des Gefässes verspritzen und auch die Trichterspitze die filtrirte Flüssigkeit nicht berührt (Bunsen).

Der wässerige Auszug der Asche enthält, neben geringen Mengen von Phosphaten, die Alkalicarbonate und Sulfate, sowie die Chlormetalle; der Rückstand enthält vorzüglich neben Kieselsäure die Erdcarbonate und Phosphate, sowie Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd (Manganoxyduloxyd).

Man theilt den wässerigen Auszug der Asche sofort nach Beendigung der Filtration (nachdem der Inhalt gehörig gemischt wurde) in 5 gewogene Portionen und bestimmt in der ersten Portion das Chlor, indem man die

Digitized by Google

Flüssigkeit mit Silbernitrat, dann mit Salpetersäure versetzt und erhitzt (siehe p. 5).

Die zweite abgewogene Menge dient zur Bestimmung der Schwefelsäure, welche in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Flüssigkeit als Baryumsulfat gefällt wird.

Zur Bestimmung der Alkalien kocht man die dritte Portion mit Barytwasser und verfährt überhaupt, wie p. 247 ausführlich angegeben wurde.

Die dritte Portion wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Zersetzung der Carbonate gekocht, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und der entstandene Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure gelöst. Aus dieser Flüssigkeit fällt man etwa vorhandene geringe Mengen von Kalk mit Ammoniumoxalat, macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch und fällt aus der von Ammonium-Magnesiumphosphat abfiltrirten Flüssigkeit den Rest der Phosphorsäure mit Chlormagnesiumlösung (p. 12).

Ist keine Phosphorsäure vorhanden, so geschieht die Trennung von Kalk und Magnesia wie gewöhnlich. Die Kohlensäure wird in der fünften Portion entweder durch directe Wägung (p. 20) oder aus dem Gewichtsverlust bestimmt. (siehe Analyse der Soda.)

Zur Analyse des in Wasser unlöslichen gewogenen Rückstandes der Asche werden, nachdem derselbe in einer Achatreibschale gehörig gemischt wurde, etwa 2 Grm. mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure übergossen[1]) und im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung digerirt. Man verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure und filtrirt die Kieselsäure ab. Das Filtrat bringt man auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem abgemessenen (oder wenn man das Filtrat gewogen hat, in einem gewogenen) Theil die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (p. 12).

Einen anderen Theil oder den ganzen Rest versetzt

---

1) Die salpetrige Säure wird zur Auflösung des Manganoxyduloxyds hinzugefügt.

Digitized by Google

man, nachdem der Ueberschuss von Salpetersäure durch Abdampfen entfernt wurde, mit einer zur Fällung der Phosphorsäure hinreichenden Menge von Bleiessig und entfernt im Filtrate den Ueberschuss des letzteren durch Schwefelwasserstoff (p. 96). In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Schwefelwasserstoffgas durch Kochen entfernt, das Eisenoxydul durch Erwärmen mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt und Thonerde und Eisenoxyd in der kochenden Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. Es ist zweckmässig, den filtrirten und unvollständig ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Eisenoxyd und Thonerde können nach dem p. 245 oder p. 74 angegebenen Verfahren getrennt werden. Der Niederschlag kann, wenn die Fällung der Phosphorsäure durch Bleiacetat in zu saurer Flüssigkeit bewirkt wurde, noch Phosphorsäure enthalten.

In dem vom Ammoniakniederschlage erhaltenen Filtrat wird das Mangan durch wenige Tropfen Schwefelammonium gefällt (p. 8) und, nachdem der Ueberschuss des letzteren in der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wurde, Kalk und Magnesia, wie gewöhnlich, getrennt (p. 87).

Anstatt das von Kieselsäure erhaltene Filtrat in getrennten Portionen zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Oxyde zu behandeln, kann, bei Anwendung der Methode von Reissig, mit der Bestimmung der ersteren gleichzeitig die Trennung von den Oxyden bewirkt werden. Man versetzt dann die Flüssigkeit mit einer gewogenen Menge reinen Zinns (etwa 2—3 Grm.) und rauchender Salpetersäure (siehe p. 97) und digerirt, bis keine Oxydation mehr stattfindet. Hat sich der aus Zinnphosphat und Zinnoxyd bestehende Niederschlag vollkommen abgesetzt, so wird die klare Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter vollständig ausgewaschen und in einer Platinschale mit möglichst wenig concentrirter Kalilauge digerirt[1]).

1) Ein Ueberschuss von Kali ist sorgfältig zu vermeiden, da

Digitized by Google

Man verdünnt die alkalische Flüssigkeit, welche neben Kaliumphosphat Kaliumstannat enthält, in einem gewogenen Literkolben mit etwa 900 CC. heissem Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas. Scheidet sich hierbei ein Niederschlag von Schwefeleisen aus, so wird derselbe abfiltrirt, das Filtrat wieder in den gewogenen Kolben gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Man füllt jetzt den Kolben bis zur Marke und bestimmt dessen Gewicht. Nach vollständigem Absitzen des Zinnsulfids, etwa nach 12 Stunden, filtrirt man ungefähr zwei Drittel der klaren Flüssigkeit durch ein trocknes Filter in einen gewogenen Kolben ab und wiegt letzteren zurück. Das gewogene Filtrat wird zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt, zu welchem Zwecke die Flüssigkeit durch Eindampfen stark concentrirt und nach der Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Chlormagnesiumlösung gefällt wird (p. 12).

Um das Gewichtsverhältniss der zur Bestimmung der Phosphorsäure verwandten Flüssigkeit zum Gesammtquantum zu erfahren, braucht man nur die dem angewandten metallischen Zinn entsprechende Menge von Zinnsulfid von dem Gesammtgewicht (netto 1000 Grm.) des Kolbeninhaltes abzuziehen.

Eisenoxyd, Thonerde etc. befinden sich in dem von Zinnphosphat und Zinnoxyd erhaltenen Filtrat. Man leitet zuerst, zur Entfernung der im angewandten Zinn enthalten gewesenen Verunreinigungen (gewöhnlich Kupfer), einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit und verfährt mit dem Filtrat, wie oben angegeben wurde (Oxydation mit Salpetersäure, Fällen mit Ammoniak etc.).

Zur Bestimmung der Kohlensäure, Kieselsäure und Schwefelsäure wird eine neue Menge des in Wasser unlöslichen Theils der Asche abgewogen. Die Kohlensäure kann durch directe Wägung oder aus der Differenz bestimmt

---

hierdurch ein in Kali unlöslicher Niederschlag ausgeschieden werden kann.

Digitized by Google

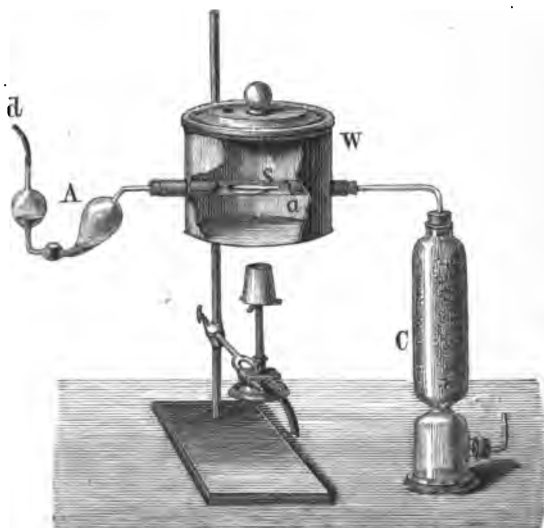
werden (p. 20 oder p. 280). Nach erfolgter Zersetzung wird der Inhalt des Kölbchens in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden (p. 105) und in dem von Kieselsäure erhaltenen Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Guano.

Bestimmung des Wassers.

Da der Guano durch Trocknen bei 100° C. oder 120° C. ausser Wasser noch einen Theil seines Ammoniaks verliert, so lässt sich das Wasser nicht aus dem Gewichtsverlust der getrockneten Probe bestimmen, sondern es muss das sich verflüchtigende Ammoniak ebenfalls bestimmt und in Abzug gebracht werden. Hierzu hat Stohmann einen besonderen Apparat construirt, dessen Einrichtung sich aus Fig. 29 ergibt.

Fig. 29.



Digitized by Google

W ist ein Wasserbad, in welchem die Messingröhre *a* eingelöthet ist und die zur Aufnahme des den Guano enthaltenden Schiffchens *s* dient. Mit *a* ist einerseits die mit Chlorcalcium gefüllte Flasche *C* und andererseits das zur Aufnahme des Ammoniaks dienende birnförmige Rohr *A* verbunden. Letzteres enthält ein abgemessenes Volumen Oxalsäure oder Schwefelsäure von bekanntem Gehalt (etwa 10 CC. Oxalsäure enthaltend 0,63 Grm. $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ oder 0,49 Grm. H_2SO_4, entsprechend 0,17 Grm. Ammoniak). Man wiegt nun eine Quantität des gepulverten Guanos ab (5—10 Grm.), schiebt das Schiffchen *s* in die Röhre *a*, verbindet diese mit *C* und *A* und erhitzt das in *W* befindliche Wasser zum Sieden, indem man gleichzeitig bei *d* einen langsamen Luftstrom durch den Apparat hindurchzieht. Sobald das Gewicht des Schiffchens constant bleibt, titrirt man die nicht neutralisirte Oxalsäure oder Schwefelsäure mit Natronlauge oder Ammoniak zurück (p. 284) und bringt die berechnete Quantität Ammoniak von dem gefundenen Gewichtsverlust des Schiffchens in Abzug.

Bestimmung der nicht flüchtigen (fixen) Bestandtheile im Ganzen.

Man verfährt hierzu, wie bei der Analyse der Aschen (p. 253) angegeben wurde, und erhitzt den bei der Wasserbestimmung erhaltenen Rückstand in einer Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur bis zum constanten Gewicht. Da etwa vorhandene Erdcarbonate je nach der Temperatur einen Theil ihrer Kohlensäure verlieren können, so ist es nöthig, den geglühten Rückstand mit Ammoniumcarbonat zu befeuchten und, nach schwachem Erhitzen, nochmals zu wägen. Die erhaltene Asche wird behufs Bestimmung der Einzelbestandtheile in einem gut verschliessbaren Glase aufbewahrt.

Bestimmung der nicht flüchtigen Bestandtheile im Einzelnen.

Gewöhnlich handelt es sich hier nur um Bestimmung von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk und

Digitized by Google

Alkalien. Was die Bestimmung der Phosphorsäure anbelangt, so wurde diese bisher in der Weise ausgeführt, dass ein abgewogener Theil der erhaltenen Asche längere Zeit mit Salpetersäure digerirt und in dieser Lösung die Phosphorsäure gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt wurde. Gilbert hat zuerst nachgewiesen, dass durch Digeriren der Asche mit Salpetersäure die durch Glühen gebildete Pyrophosphorsäure nicht vollständig in die gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt wird und mithin die als Calciumpyrophosphat im Rückstand bleibende Phosphorsäure sich der Bestimmung entzieht. Die Ueberführung gelingt indess leicht und vollständig, wenn man nach dem Vorschlage von Gilbert den eingeäscherten Guano mit dem vierfachen Gewichte eines feingepulverten Gemisches von 2 Thln. Soda und 1 Thl. Kaliumchlorat[1]) in einem Platintiegel schmilzt. Das Schmelzen, welches anfänglich bei schwacher Rothglühhitze geschieht, wird so lange fortgesetzt, bis der Tiegelinhalt weiss geworden ist, und dann die Hitze noch etwa eine Viertelstunde bis zur starken Rothgluth verstärkt. Den noch flüssigen Tiegelinhalt giesst man in eine Platinschale aus (p. 27), digerirt einige Zeit im Wasserbade auf Zusatz von Wasser und fügt schliesslich Salpetersäure bis zur sauren Reaction hinzu. Bei Gegenwart von Kieselsäure wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure gelöst. In der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit kann die Phosphorsäure gewichts- oder maassanalytisch bestimmt werden. Der gewichtsanalytischen Bestimmung geht die Fällung mit Ammoniummolybdat vorher und verfährt man hierbei genau nach p. 12. Zur Ueberführung der salpetersauren Lösung in essigsaure, behufs maassanalytischer Bestimmung der Phosphorsäure, versetzt

---

1) Das Kaliumchlorat kann auch durch Salpeter ersetzt werden; letzterer ist bei der Analyse von Producten, welche eine schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle hinterlassen, dem Ersteren vorzuziehen (Gilbert).

Digitized by Google

man mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und löst den erhaltenen Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure. Bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde bleibt in Essigsäure unlösliches Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat [$Fe_2(PO_4)_2$ oder $Al_2(PO_4)_2$] zurück. Ist der Niederschlag reines Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat, so wird derselbe abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und die in demselben enthaltene Phosphorsäure berechnet. Besteht aber der Niederschlag aus einem Gemisch beider Verbindungen, so muss, wenn die Menge desselben einigermaassen erheblich ist und es auf genaue Bestimmung der Phosphorsäure ankommt, letztere nach dem p. 244 angegebenen Verfahren von Eisenoxyd und Thonerde getrennt werden. Im Uebrigen verfährt man mit dem Filtrate nach p. 99.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure digerirt man eine zweite Probe der Asche wiederholt mit Salpetersäure, bringt die Lösung im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fällt die Schwefelsäure in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum.

Der Kalk wird zweckmässig in der salpetersauren Lösung einer dritten Portion der Asche durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Calciumsulfat bestimmt (p. 95).

Die Alkalien werden in der von Salpetersäure möglichst befreiten Lösung einer vierten Portion, nach vorherigem Kochen mit Barytwasser und Behandeln des Filtrates mit Ammoniumcarbonat etc. bestimmt (p. 247).

Bei der vollständigen Analyse der fixen Bestandtheile können sämmtliche vorhandene Körper, mit Ausnahme der Alkalien, in derselben Lösung bestimmt werden. Man schmilzt dann, wie oben, mit Soda und Kaliumchlorat und bringt die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen. Ist der Gehalt an Calciumsulfat in dem Guano einigermaassen bedeutend, so hält die rückständige Kieselsäure hartnäckig einen Theil desselben zurück. Es ist dann ein wiederholtes Digeriren der Kiesel-

Digitized by Google

säure mit kleinen Mengen verdünnter Salpetersäure unbedingt erforderlich.

Phosphorsäure und Schwefelsäure werden dann gesondert, in einem abgemessenen Theil der Lösung wie gewöhnlich bestimmt. Das erhaltene Baryumsulfat muss, ehe dasselbe auf das Filter gebracht wird, mehrmals mit Wasser ausgekocht und nach dem Glühen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure extrahirt werden (p. 3).

Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wird in einer zweiten Portion der Lösung die Phosphorsäure mit Zinn abgeschieden und überhaupt nach der p. 97 angegebenen Methode verfahren.

Bestimmung der in Wasser löslichen und in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

Man verwendet hierzu ungefähr 10 Grm. des nicht getrockneten Guanos, übergiesst denselben in einem Kolben mit circa 200 CC. Wasser, schüttelt einige Male um und filtrirt dann den Rückstand sofort auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter. Das Unlösliche wird (am Besten mit Anwendung einer Wasserluftpumpe) mit geringen Quantitäten Wasser vollständig ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Durch Einäschern des Rückstandes (p. 253) erhält man den Gehalt an fixen Bestandtheilen. Die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile ergibt sich aus der Differenz. Soll der Gesammt- oder Einzelgehalt an nicht flüchtigen Bestandtheilen in der wässerigen Lösung bestimmt werden, so verdampft man das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne und glüht wie vorhin.

Die Einzelbestimmung der in Wasser löslichen wie unlöslichen Bestandtheile wird genau wie oben ausgeführt.

Bestimmung der Kohlensäure.

Manche Guanos enthalten Carbonate in grösserer oder

Digitized by Google

geringerer Menge; in diesem Falle kann die Kohlensäure nach p. 20 oder p. 280 bestimmt werden.

Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs.

Man benutzt hierzu eine vorher bei 100° C. getrocknete Probe der Substanz und bestimmt den Kohlenstoff entweder nach p. 198 durch Glühen im Sauerstoffstrome oder durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure (p. 205). Da bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Kupferoxyd Stickstoffoxydgas auftritt, welches partiell in salpetrige Säure übergeführt und als solche ebenfalls von Natronkalk aufgenommen wird, so füllt man den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mit einer ungefähr 12 Cm. langen Schicht von metallischem Kupfer, wozu sich am Besten eine Kupferdrahtnetzrolle eignet, und bringt diese Schicht zuerst zum Glühen. Bei der Anwendung des ersteren Verfahrens ist es ferner nöthig, da die Aschenbestandtheile leicht Kohlensäure zurückhalten, den Guano vor der Verbrennung mit Borsäure, Antimonoxyd oder Kupferphosphat (welche die Kohlensäure vollständig austreiben) zu mischen. Wendet man zur Oxydation des Kohlenstoffs anstatt Kupferoxyd ein Gemenge von 9 Thln. Bleichromat und 1 Thl. Kaliumbichromat an, so gelingt das Austreiben der Kohlensäure auch ohne Zusatz von Borsäure etc.; es wird indess in diesem Falle die Bildung von salpetriger Säure noch mehr erleichtert.

Enthält der Guano an und für sich Kohlensäure, so ist diese selbstverständlich von der durch Verbrennung gebildeten Kohlensäure abzuziehen.

Bestimmung der Salpetersäure.

Man extrahirt eine gewogene Menge des Düngers mit kaltem Wasser, versetzt das Filtrat mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction, filtrirt den entstandenen Niederschlag nach einigem Stehen ab und verwendet einen Theil des Filtrates zur Bestimmung der Salpetersäure nach p. 217 oder p. 242.

Digitized by Google

Bei Anwendung der weiter unten beschriebenen Methode zur Bestimmung des Ammoniaks (durch Kochen mit Magnesia) kann mit dieser auch gleichzeitig die der Salpetersäure verbunden werden. Man verfährt dann wie p. 242 angegeben wurde.

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.

Man digerirt eine neue Probe des nicht vorher getrockneten Guanos mit ganz verdünnter Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur und bestimmt im Filtrate die Chlorwasserstoffsäure durch Fällen mit Silbernitrat.

Bestimmung der Oxalsäure.

Die Methode selbst basirt auf derselben Grundlage wie die Werthbestimmung des Braunsteins (p. 76); 2 Moleküle Kohlensäure entsprechen 1 Molekül Oxalsäure ($C_2H_2O_4$). Man mischt den Guano mit einer überschüssigen Menge von reinem Braunstein und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die Resultate fallen entschieden genauer aus, wenn man die gebildete Kohlensäure nicht aus dem Gewichtsverlust, sondern nach p. 20 durch directe Wägung bestimmt. Enthält der Guano Carbonate, so übergiesst man vor dem Zusatz von Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure, treibt die Kohlensäure durch Erwärmen aus, neutralisirt die Säure mit Natronlauge, mengt mit Braunstein und verfährt wie vorhin.

Bestimmung der Harnsäure.

Die Harnsäure geht durch gelindes Erwärmen des Guanos mit ganz verdünnter Natronlauge in Lösung. Man concentrirt das Filtrat durch Eindampfen und säuert dasselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an. Nach 24 stündigem Stehen wird die ausgeschiedene Harnsäure auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen

Digitized by Google

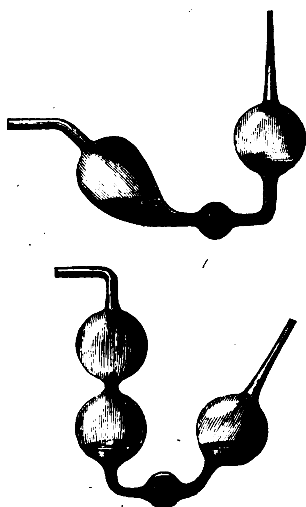
Filter filtrirt, mit möglichst kleinen Mengen Wasser ausgewaschen (am Besten mit Anwendung der Wasserluftpumpe) und bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Bestimmung des Stickstoffs im Ganzen.

Die Methode basirt darauf, dass stickstoffhaltige organische Körper mit einem Alkalihydrat geglüht Alkalicarbonat bilden, während der Wasserstoff des Alkalihydrats sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak vereinigt.

Als Alkalihydrat benutzt man gewöhnlich ein Gemenge von 1 Thl. Natronhydrat mit 2 Thln. Aetzkalk, den sogenannten Natronkalk; das gebildete Ammoniak wird entweder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und die Menge von Ammoniumplatinchlorid resp. Platin bestimmt (p. 25), oder man benutzt hierzu eine Oxalsäure oder Schwefelsäure von bekanntem Säuregehalt. Wendet man 10 CC. Oxalsäurelösung mit 0,63 Grm. $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ oder 0,49 Grm. H_2SO_4 an (siehe oben p. 259, Bestimmung des Wassers im Guano), so entsprechen diese 0,14 Grm. Stickstoff.

Fig. 30 u. Fig. 31.



Bei der quantitativen Bestimmung des gebildeten Chlorammoniums wird zum Auffangen des Ammoniaks entweder der Varrentrapp-Will'sche oder der Arendt-Knop'sche Kugelapparat angewandt (Fig. 30 und Fig. 31). Der letztere hat vor dem ersteren den Vorzug, dass die zweite Kugel ein Zurücksteigen der Säure in die Verbrennungsröhre sicher vermeidet. Diese Apparate können indess auch durch den p. 148 abgebildeten

Digitized by Google

Absorptionsapparat, welcher sich besonders bei Anwendung des maassanalytischen Verfahrens eignet, ersetzt werden. Zum Glühen mit Natronkalk benutzt man ein schwer schmelzbares Verbrennungsrohr von ungefähr 40 Cm. Länge, welches an dem einen Ende in eine aufwärts gehende Spitze ausgezogen ist (Fig. 32). Man füllt das hintere Ende der Röhre mit einer etwa 10 Cm. langen Schicht vorher geglühten Natronkalks[1]), bringt die gewogene Probe Guano in dieselbe, füllt wieder eine 10 Cm. lange Schicht Natronkalk ein und mischt Guano und Natronkalk, indem man einen korkzieherartig geformten Eisendraht (Fig. 33) drehend

Fig. 32.



Fig. 33.



in der Röhre hin und her bewegt, so dass sich der Guano in der Mitte der 20 Cm. betragenden Schicht Natronkalk befindet. Den vorderen Theil der Röhre füllt man noch mit einer ungefähr 15 Cm. langen Schicht reinen Natronkalks, so dass zwischen Natronkalk und Stopfen ein leerer Raum von 4—5 Cm. bleibt, schliesst dann locker mit ausgeglühtem Asbest und bildet durch Aufklopfen der Röhre einen kleinen Kanal. Hat man das Rohr mit dem Absorptionsapparat verbunden, so glüht man zuerst den vorderen, Natronkalk enthaltenden Theil und setzt nach und nach das Glühen der ganzen Länge nach fort.

---

1) Der anzuwendende Natronkalk muss auf einen Gehalt an salpetriger Säure geprüft werden.

Digitized by Google

Bei hohem Stickstoffgehalte kann es eintreten, dass durch die stattfindende Absorption des Ammoniaks die Chlorwasserstoffsäure plötzlich zurücksteigt, wodurch leicht ein Theil derselben in die glühende Röhre gelangt und der Versuch verloren geht. Es lässt sich dies leicht vermeiden, wenn man den Guano vorher mit der gleichen Menge gepulvertem Zucker mischt, wodurch das Ammoniakgas mit den gasförmigen Zersetzungsproducten des Zuckers verdünnt und die Absorption weniger heftig wird.

Bestimmung des Ammoniaks im Ganzen.

Der Ammoniakgehalt des Guanos lässt sich nicht auf die Art bestimmen, dass man eine gewogene Quantität desselben mit Natron- oder Kalihydrat destillirt, indem hierdurch auch die im Guano enthaltenen Proteïnsubstanzen unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt werden. Die letztere Zersetzung tritt indess nicht ein, wenn man die Kalilauge durch Kalkhydrat (Kalkmilch) oder durch gebrannte Magnesia ersetzt. Was die Anwendung der Kalkmilch anbelangt, so hat Schlösing, von welchem diese Methode herrührt, gefunden, dass die Austreibung des Ammoniaks auch dann eine ganz vollständige ist, wenn man die Kalkmilch in der Kälte auf die zu zersetzende Verbindung einwirken lässt. Die Zersetzung selbst nimmt man entweder unter der gut aufgeschliffenen Glocke eines Exsiccators oder unter einem mit Quecksilber abgesperrten Becherglase vor. Zur Absorption des Ammoniaks bedient man sich der verdünnten Chlorwasserstoffsäure oder der titrirten Oxal- oder Schwefelsäure (siehe oben, Bestimmung des Stickstoffs) und stellt das die Säure enthaltende Gefäss mit Hülfe eines gläsernen Dreifusses oder Triangels direct über die mit Guano und überschüssiger Kalkmilch gefüllte Schale. Um einem Verlust an Ammoniak vorzubeugen, ist es rathsam, die Kalkmilch erst dann zu der abgewogenen Guanoprobe hinzuzufügen, wenn alles zur

Digitized by Google

Absorption des Ammoniaks vorbereitet ist, und dann rasch die Glocke oder das Becherglas aufzusetzen. Nach 48stündigem Stehen ist die Zersetzung vollständig; man überzeugt sich hiervon leicht durch angefeuchtetes rothes Lackmuspapier, welches unter der Glocke seine Farbe nicht verändern darf.

Bei Anwendung der gebrannten Magnesia (Methode von Boussignault) zur Zersetzung der im Guano enthaltenen Ammoniumverbindungen ist es nothwendig, das Gemenge zum Kochen zu erhitzen; man verfährt dann ähnlich, wie bei der Bestimmung des Ammoniaks durch Kochen mit Natronlauge angegeben wurde (p. 24).

Superphosphat.

Die Superphosphate enthalten neben unzersetztem Calciumphosphat variirende Mengen von Calciumsulfat, Chlorcalcium, Eisenphosphat, freie Phosphorsäure, Wasser und gewöhnlich noch Sand, Kohle und stickstoffhaltige organische Materien.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Werthbestimmung dieser Producte nur um Bestimmung der löslichen, ferner der sogenannten zurückgegangenen[1]) und der nicht aufgeschlossenen (rohen) Phosphorsäure.

Was die vollständige Analyse der Superphosphate anbelangt, so verfährt man hierbei ähnlich, wie bei dem vorhergehenden Beispiel angegeben wurde. Man ermittelt zuerst in einer Probe den Wassergehalt durch Trocknen bei 160—180° C. bis zum constanten Gewicht.

Zur Bestimmung der in Wasser löslichen und der

---

1) Der Gehalt an in Wasser löslicher Phosphorsäure der Superphosphate nimmt nach und nach ab, was man das Zurückgehen der Phosphorsäure bezeichnet hat. Es soll hierbei folgende Zersetzung tsattfinden: $3CaO, P_2O_5 + CaO, 2H_2O, P_2O_5 = 2\ [2CaO, H_2O, P_2O_5]$.

Digitized by Google

in Wasser unlöslichen Bestandtheile zerreibt man etwa 10 Grm. des nicht getrockneten Präparates in einem Porzellanmörser auf Zusatz von kaltem destillirtem Wasser, bis die Masse vollständig zertheilt ist, filtrirt und setzt das Ausziehen des Rückstandes mit kleinen Mengen von Wasser auf dem Filter (am Besten mit Anwendung der Wasserluftpumpe) so lange fort, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigt. Der Rückstand wird zur weiteren Untersuchung aufgehoben, die filtrirte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 CC.) gebracht und 4 abgemessene oder abgewogene Portionen zur Bestimmung der organischen Substanzen und Alkalien, der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und alkalischen Erden benutzt.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen und Alkalien verdampft man die erste Portion in einer Platinschale zur Trockne, fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaction hinzu, dampft ein, bestimmt das Gewicht des bei 180° C. getrockneten Rückstandes und glüht nach dem p. 253 angegebenen Verfahren. Die Menge der organischen Materien ergibt sich aus der Gewichtsdifferenz. Der geglühte Rückstand wird zur Abscheidung von Kalk, Magnesia etc., nochmals mit Barytwasser gekocht und in dem Filtrate werden die Alkalien nach p. 247 bestimmt.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden in der zweiten und dritten Portion der Lösung wie gewöhnlich bestimmt. Ist der wässerige Auszug stark von gelösten organischen Substanzen gefärbt, so müssen letztere, behufs Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure, zerstört werden. Man verdampft dann auf Zusatz von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat in einer Platinschale zur Trockne und bestimmt die Chlorwasserstoffsäure in dem wässerigen Auszuge der Schmelze.

Phosphorsäure und alkalische Erden können in derselben (vierten) Portion bestimmt werden. Man verdampft die Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonat zur Trockne, glüht und schmilzt den Rückstand mit einem

Digitized by Google

Gemenge von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat (p. 260). Die salpetersaure Lösung der Schmelze wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure versetzt[1]) und die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem aliquoten Theil bestimmt man die Phosphorsäure gewichts- oder maassanalytisch, den anderen Theil der essigsauren Lösung versetzt man zuerst mit Ammoniumoxalat und fällt in der von Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia mit Ammoniak und Phosphorsalz (p. 3).

Die weitere Behandlung des in Wasser unlöslichen Theils des Superphosphats ergibt sich aus dem p. 259 Gesagten. Man bestimmt zuerst dessen Gewicht, indem man den getrockneten Rückstand, sammt Filterasche, bei 180° C. bis zum constanten Gewichte trocknet und erfährt den Gehalt an organischen Materien aus dem Glühverlust. Die rückständigen fixen Bestandtheile werden mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen, wobei man überhaupt nach p. 260 verfährt.

Stickstoff und Ammoniak werden, wie bei der Analyse des Guanos angegeben wurde, bestimmt.

Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure.

Die Methode ergibt sich schon aus dem Vorhergehenden. Zur Extraction der löslichen Phosphorsäure dienen vorzüglich zwei verschiedene Verfahren, die Digestions- und die Auswaschmethode. Die erstere besteht darin, dass man eine Quantität des Superphosphates (circa 10 Grm.) mit kaltem, destillirtem Wasser (etwa 500 CC.) nach und nach unter Umschütteln übergiesst und die Flüssigkeit nach 2—3 stündigem Stehen abfiltrirt. Diese Methode kann, je nachdem man kürzere oder

1) Bleibt nach dem Ansäuern Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat ungelöst zurück, so wird deren Menge besonders ermittelt (p. 261).

Digitized by Google

längere Zeit die Digestion mit Wasser fortsetzt, verschiedene Resultate geben. Enthält das Superphosphat einigermaassen bedeutende Mengen von Eisenoxyd oder Thonerde, so ist das Verfahren überhaupt nicht anwendbar, indem sich das in diesen Superphosphaten enthaltene lösliche Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat allmählich mit Wasser zersetzt und als unlösliches dreibasisch phosphorsaures Eisenoxyd oder Thonerde ausgeschieden wird (Rümpler). Die Resultate fallen also in diesem Falle überhaupt zu niedrig aus.

Die Auswaschmethode wurde bereits oben beschrieben (Bestimmung der in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile des Superphosphates); sie gibt jedenfalls die richtigsten Resultate.

Was die Bestimmung der Phosphorsäure selbst anbelangt, so befolgt man hierbei das p. 260 angegebene Verfahren (Eindampfen mit Natriumcarbonat und Schmelzen des geglühten Rückstandes mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat) und fällt dieselbe in der salpetersauren Lösung der Schmelze entweder mit Ammoniummolybdat oder titrirt mit Uranlösung.

Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.

Es wird hierzu der durch Auslaugen mit kaltem Wasser von der löslichen Phosphorsäure befreite Rückstand benutzt. Fresenius fand, dass, wenn man diesen Rückstand mit einer Auflösung von Ammoniumcitrat (citronensaurem Ammoniak) vom spec. Gewicht 1,09 behandelt, nur das saure Calciumphosphat $2CaO,H_2O,P_2O_5$ gelöst wird, während das in dem Superphosphat unzersetzt enthaltene Calciumphosphat fast vollständig ungelöst zurückbleibt. Man spritzt den nach dem Auslaugen von 2 Grm. Superphosphat mit Wasser erhaltenen Rückstand mit einer, 100 CC. Ammoniumcitratlösung von spec. Gewicht 1,09 haltenden Spritzflasche vollständig in ein Becherglas, digerirt eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 30—40° C. und filtrirt. Der unlösliche Rückstand wird mit

Digitized by Google

einer Mischung von gleichen Theilen der obigen Ammoniumcitratlösung und Wasser 2—3 mal ausgewaschen, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zuerst für sich und zuletzt auf Zusatz von Natriumcarbonat und etwas Salpeter stark geglüht. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Wasser übergossen, mit Salpetersäure angesäuert und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die in Lösung befindliche Phosphorsäure wird entweder mit Ammoniummolybdat gefällt oder mit Uranacetat titrirt (p. 99).

Die Menge der zurückgegangenen Phosphorsäure lässt sich auch indirect aus der Differenz berechnen. Man bestimmt in diesem Falle die Gesammtmenge, ferner die in Wasser lösliche und die unaufgeschlossene, nach dem Behandeln mit Wasser resp. Ammoniumcitrat zurückbleibende Phosphorsäure.

Bezeichnet b die gesuchte Menge zurückgegangener Phosphorsäure, S die Gesammtmenge, a die in Wasser lösliche und c die unaufgeschlossene Phosphorsäure, so ist:

$$S = a + b + c \text{ und } b = S - (a + c).$$

Knochenmehl.

Bei der vollständigen Analyse hat man ausser den, in den Knochen enthaltenen fixen Bestandtheilen noch den Fettgehalt und die leimgebende Substanz zu berücksichtigen.

Den Wassergehalt des Knochenmehls ermittelt man durch Trocknen bei 125° C.

Zur Bestimmung der fixen Bestandtheile im Ganzen verfährt man wie beim Guano angegeben und glüht 5—10 Grm. des nicht getrockneten Pulvers, bis die Asche rein weiss geworden. Der erhaltene Rückstand wird zur Bestimmung der fixen Bestandtheile im Einzelnen benutzt; man verfährt hierbei nach p. 259. In vielen Fällen handelt es sich bei der Analyse von Knochenmehl nur um Bestimmung

Digitized by Google

der **Phosphorsäure.** Man schmilzt dann den geglühten Rückstand (welcher nicht vollkommen weiss gebrannt zu sein braucht) mit dem vierfachen Gewichte eines Gemisches von 2 Thln. Soda und 1 Thl. Salpeter und verfährt im Uebrigen nach p. 260.

Zur Bestimmung des **Fettgehaltes** extrahirt man eine abgewogene Probe des nicht getrockneten Pulvers mit wasserfreiem Aether, destillirt letzteren ab und bestimmt das Gewicht des bei 100° C. getrockneten Rückstandes.

Die Bestimmung der **leimgebenden Substanz** kann nicht direct ausgeführt werden; die Menge derselben ergibt sich aus der Differenz, wenn man von dem Gesammtgewicht die vorhandenen fixen Bestandtheile, Fett, Kohlensäure und Wasser abzieht.

Stickstoff und **Kohlensäure** werden, wie bei Guano angegeben, bestimmt.

Knochenkohle.

Die Knochenkohle stellt ein Gemenge von **Calciumphosphat, Calciumcarbonat** und **Kohle** dar und enthält gewöhnlich noch kleinere Mengen von **Eisenoxyd, Magnesia, Natron, Schwefelsäure (Fluor)** etc.

Man bestimmt zuerst den **Wassergehalt** durch Trocknen einer Probe bei 120° C.

Eine zweite Portion des Pulvers (etwa 5 Grm.) benutzt man zur Bestimmung der **Kohlensäure** nach p. 20 oder p. 279)[1]) und der übrigen Bestandtheile. Die im Kohlensäureapparat zurückbleibende chlorwasserstoffsaure Lösung wird auf einem bei 120° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und der Rückstand bei

1) Scheibler hat mit Rücksicht auf die häufig auszuführenden Kohlensäurebestimmungen in der Knochenkohle in Zuckerfabriken einen besonderen Apparat construirt. (Siehe Anleitung zum Gebrauche des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle etc. Berlin 1871. Feister'sche Buchdruckerei.)

Digitized by Google

derselben Temperatur bis zum constanten Gewichte getrocknet. Derselbe enthält neben Kohle die unlöslichen organischen Materien, sowie Sand und Thon. Glüht man bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle, so bleiben Sand und Thon zurück; die Menge der Kohle und der übrigen organischen Substanz ergibt sich aus der Differenz.

Die von Kohle etc. abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Lösung, welche Kalk, Magnesia, Eisenoxyd (Alkalien), Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, wird nach dem bei der Analyse der Pflanzenasche (p. 254) angegebenen Verfahren untersucht.

Enthält die Knochenkohle Chlorwasserstoffsäure, so muss diese in einer besonderen Probe bestimmt werden (p. 264).

Brennmaterialien.

Je nach der Verwendung des zu untersuchenden Brennstoffes kann es sich sowohl um eine vollständige Analyse (Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Asche), als auch um technische Bestimmung des Brenneffects, der Koksausbeute etc. handeln. Im Folgenden soll zuerst die vollständige Analyse besprochen werden.

Bestimmung des Wassers.

Der Wassergehalt ergibt sich aus der Gewichtsabnahme der bei 125° C. getrockneten fein gepulverten Probe[1]). Wegen der porösen Beschaffenheit einzelner Brennstoffe sowie deren Vermögen, Gase zu absorbiren, ist es nothwendig, die Substanz in einem gut verschliessbaren Glase

---

1) Hinrichs hat durch Versuche constatirt, dass bituminöse Kohlen beim längeren Trocknen eine Gewichtszunahme erleiden und schlägt vor, diese Brennstoffe (in fein pulverisirtem Zustande) nur eine Stunde lang bei 115° C. zu trocknen.

Digitized by Google

abzuwiegen und das Gewicht der getrockneten Probe unmittelbar nach dem Erkalten zu bestimmen.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Der Kohlenstoff wird entweder nach p. 198, oder, wenn man auf die Wasserstoffbestimmung verzichtet, nach dem Ullgren'schen Verfahren ausgeführt (p. 205).

Bei Anwendung des p. 198 beschriebenen Verfahrens ersetzt man die Porzellanröhre durch eine etwa 60 Cm. lange, in eine Spitze ausgezogene Verbrennungsröhre von schwer schmelzbarem Glase und verbrennt, statt mit Kupferoxyd, mit Bleichromat. Da der Wasserstoff aus dem durch Oxydation gebildeten Wasser bestimmt wird, so muss man Sorge tragen, dass das Verbrennungsrohr und Bleichromat vollständig trocken sind. Das Trocknen der Verbrennungsröhre geschieht einfach auf die Art, dass man dieselbe ihrer ganzen Länge nach durch Hin- und Herbewegen über einer russenden Gasflamme erhitzt und die Luft mit Hülfe einer langen Glasröhre aussaugt. Man verschliesst die noch heisse Röhre mit einem Chlorcalciumrohr und lässt erkalten. Inzwischen hat man das anzuwendende Bleichromat in einem Kupfer- und Porzellantiegel zum schwachen Rothglühen erhitzt und dasselbe noch heiss in eine gut verschliessbare Röhre oder ein Glaskölbchen eingefüllt.

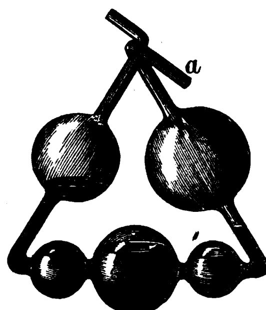
Die Beschickung der Verbrennungsröhre mit der Substanz und mit Bleichromat geschieht genau nach dem bei der Bestimmung des Stickstoffs im Guano angegebenen Verfahren (p. 265). Nach geschehener Mischung wird der vordere Theil der Röhre zuerst mit einer ungefähr 15 Cm. langen Schicht von Bleichromat und dann, nachdem durch Aufklopfen der Röhre eine Rinne gebildet wurde, mit der p. 263 erwähnten Kupferdrahtnetzrolle gefüllt.

Zur Aufnahme des gebildeten Wassers wird das vordere Ende der Röhre mit einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr und dieses mit den p. 21 beschriebenen Natronkalkröhren und dem nichtgewogenen Schutzrohr

Digitized by Google

verbunden. Da bei Anwendung von Bleichromat keine schwefelige Säure auftritt und deshalb das p. 198 angewandte, mit Chromsäure gefüllte Rohr fortbleibt, so ist es zweckmässig, um den Gang der Verbrennung controliren zu können, ein Natronkalkrohr durch einen Liebig'schen Kaliapparat (Fig. 34) zu ersetzen, welcher zwischen Chlor-

Fig. 34.



calcium- und Natronkalkrohr eingeschaltet wird. Den Kaliapparat füllt man mit soviel Kalilauge vom spec. Gewicht 1,27, dass beim Saugen an der Röhre *a* die grosse Kugel etwa bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist.

Des Stickstoffgehaltes der Brennmaterialien wegen kann die Verbrennung nicht direct in Sauerstoffgas geschehen, indem hierdurch die Bildung von salpetriger Säure begünstigt wird und die Gewichtszunahme des Kaliapparates zu hoch ausfällt. Man erhitzt zuerst den vorderen, mit Kupfer und Bleichromat gefüllten Theil der Röhre zum schwachen Rothglühen und setzt dann nach und nach das Glühen der ganzen Länge nach fort. Ist auf diese Art fast aller Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser oxydirt, was man daran erkennt, dass die Kalilauge in die grosse Kugel zurücksteigt, so verbindet man die ausgezogene Spitze des Verbrennungsrohres mit dem Sauerstoff-Gasometer (p. 199), bricht die Spitze ab und setzt

Digitized by Google

das Erhitzen der Röhre in einem langsamen Strome Sauerstoffgas noch etwa eine Viertelstunde lang fort. Man unterbricht dann die Verbrennung und bestimmt die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs und der beiden Kohlensäure-Absorptionsapparate.

Bei hohem Aschengehalte, sowie bei Anwesenheit von Carbonaten ist das p. 263 Gesagte zu berücksichtigen.

Bestimmung des Stickstoffs.

Dieselbe geschieht nach p. 265.

Bestimmung des Schwefels.

Enthält das zu untersuchende Brennmaterial Schwefelverbindungen (Schwefelkies), so kann zur Bestimmung derselben sehr gut das p. 115 beschriebene Verfahren angewendet werden. Man wägt eine Quantität des Brennstoffes in einem Porzellan- oder Platinschiffchen ab [1]), schiebt dasselbe in eine Verbrennungsröhre und verbindet diese einerseits mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer und andererseits mit dem p. 115 beschriebenen, zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs dienenden Absorptionsapparat. Durch Erhitzen der in dem Schiffchen enthaltenen Probe im Sauerstoffstrome wird sämmtlicher Schwefel zu schwefeliger Säure oxydirt, welch letztere, in Bromlösung geleitet, in Schwefelsäure übergeführt wird. Die gebildete Schwefelsäure wird als Baryumsulfat bestimmt (p. 117).

Analyse der Asche.

Es kann hierzu der bei der Schwefelbestimmung im Platinschiffchen bleibende Rückstand benutzt werden. Die Analyse selbst wird nach p. 254 ausgeführt.

---

1). Will man ebenfalls eine Analyse der zurückbleibenden Asche vornehmen, so verwendet man zu dieser Bestimmung etwa 10 Grm. Substanz.

Digitized by Google

Bestimmung des Brenneffects (Heizkraft).

Methode von Berthier. Dieselbe basirt auf dem Welter'schen Gesetz, nach welchem die Wärmemengen, welche die Brennstoffe bei der Verbrennung liefern, der Sauerstoffmenge proportional ist, welche zur Verbrennung des in dem Brennmaterial enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs erforderlich ist. Obwohl, wie Favre und Silbermann nachgewiesen haben, das Welter'sche Gesetz nicht ganz richtig ist, so gibt die Berthier'sche Probe doch für die technische Werthbestimmung genügend sichere Resultate.

Man mengt 1 Grm. des fein pulverisirten und vorher getrockneten Brennstoffes in einem Tiegel oder einer Tute mit 40 Grm. Bleiglätte, bedeckt die Mischung mit noch etwa 30 Grm. Bleiglätte und erhitzt den Tiegel allmählich bis zur Rothgluth, wobei das Eindringen reducirender Gase zu vermeiden ist. Die Temperatur ist hierbei so zu reguliren, dass die Bleiglätte nicht eher vollständig in Fluss geräth, bis die Kohle verbrannt ist. Nach ungefähr $^3/_4$ Stunden langem Glühen ist die Reduction beendet. Man giesst nun entweder die noch flüssige Glätte von dem Blei ab (siehe p. 163) oder man zerschlägt den langsam erkalteten Tiegel und reinigt das reducirte Blei von der noch anhängenden Glätte.

34 Thle. reducirtes Blei entsprechen 1 Thl. reinem Kohlenstoff. Bezeichnet *a* die gefundene Menge Blei, so drückt $\frac{a}{34}$ 100 das Verhältniss des Brennwerthes des untersuchten Brennstoffes zu dem des reinen Kohlenstoffes aus. Ergaben sich z. B. nach der Reduction von 1 Grm. eines Brennmaterials 10 Grm. metallisches Blei, so ist dessen Brennwerth $\frac{10}{34}\ 100 = 29{,}41$ Proc. gegenüber dem des reinen Kohlenstoffs.

Forchhammer benutzt statt der reinen Bleiglätte zur Reduction ein Gemenge von 3 Thln. Bleiglätte und

Digitized by Google

1 Thl. Chlorblei, welches in einzelnen Fällen (so z. B. bei Torf und Holz) bessere Dienste als reine Bleiglätte leistet.

Ein grösserer Gehalt an Schwefelkies in dem zu untersuchenden Brennstoff macht die Bestimmung ungenau, indem dieser ebenfalls reducirend auf Bleiglätte einwirkt.

Bestimmung der Koksausbeute.

Die Bestimmung wird gewöhnlich derart ausgeführt, dass man 20—40 Grm. des gröblich gepulverten und bei 125° C. getrockneten Brennstoffes in einem gut verschlossenen Tiegel über der Gaslampe so lange erhitzt, als zwischen Tiegelrand und Deckel noch brennbare Gase entweichen. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so stellt man den noch heissen Tiegel unter den Exsiccator und bestimmt sofort nach dem Erkalten dessen Gewicht. Wenn nach diesem Verfahren übereinstimmende Resultate erhalten werden sollen, so muss man dafür sorgen, dass alle Proben unter möglichst gleichen Verhältnissen, als Gasdruck, gleiche Beschaffenheit des Brenners, und womöglich in ein und demselben Tiegel ausgeführt werden.

Soda.

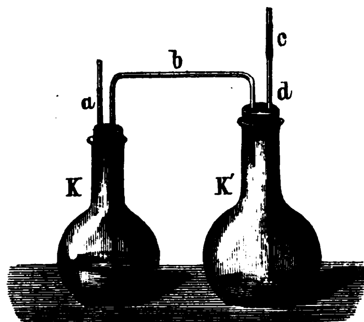
Zur Werthbestimmung der im Handel vorkommenden Soda wird in der Regel nur der Gehalt an Natriumcarbonat ermittelt, zu welchem Zwecke zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden können. Man ermittelt entweder die Menge der Kohlensäure oder man neutralisirt die wässerige Lösung der Soda mit einer Säure von bekanntem Gehalt und berechnet entweder aus der gefundenen Kohlensäure oder aus dem Volum der verbrauchten titrirten Säure die Menge von Natriumcarbonat.

Was das erstere Verfahren anbelangt, so wird die Kohlensäure gewöhnlich aus dem Gewichtsverlust, den die Probe durch Zersetzung mit Säuren erleidet, seltener durch directe Wägung der ausgetriebenen Kohlensäure, wie dies p. 20 beschrieben wurde, bestimmt.

Digitized by Google

Von den vielen, zur Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverluste vorgeschlagenen Apparaten will ich hier nur zwei, den Fresenius-Will'schen und den Mohr'schen näher beschreiben. Der erstere besteht aus zwei Kölbchen *K* und *K'* (Fig. 35), welche durch

Fig. 35.



die zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre *b* mit einander verbunden sind. *K* enthält die zur Zersetzung der Probe dienende concentrirte Schwefelsäure, *K'* die Auflösung des Carbonats. Die Glasröhre *d* wird an ihrem äusseren Ende *c* durch ein Wachskügelchen oder besser mit einem Holzpflöckchen oder Glasstäbchen verschlossen; die Röhre *a* ist an beiden Enden offen. Man füllt nun *K* zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure und *K'* zu $^1/_3$ mit Wasser, bringt dann in letzteren Kolben die abgewogene Probe der bei 100° C. getrockneten Soda[1]) und bestimmt das Gewicht des ganzen Apparates. Dann verdünnt man durch Saugen an *a* (mittelst eines Kautschukschlauches) die Luft in *K* resp. *K'*, wodurch ein Theil der Schwefelsäure durch *b* nach *K'* hinüberfliesst und das Carbonat zersetzt wird. Die frei werdende Kohlensäure muss, da das Rohr *d* bei *c* ver-

1) Der Wassergehalt der Soda wird durch schwaches Glühen einer abgewogenen Probe bestimmt.

Digitized by Google

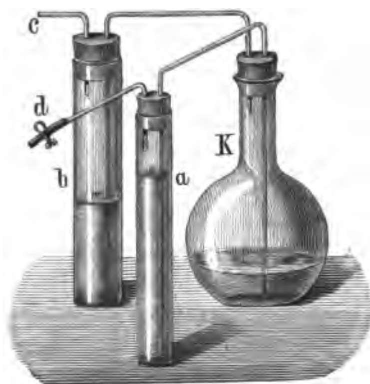
schlossen ist, durch den Rest der in *K* befindlichen Schwefelsäure hindurchstreichen, wodurch sie vollkommen trocken aus *a* entweicht. Sobald die Gasentwickelung in *K'* aufhört, saugt man wieder an *a* und wiederholt dies so oft, bis alles Natriumcarbonat zersetzt ist. Schliesslich lässt man fast den ganzen Rest der Schwefelsäure nach *K'*, wodurch sich der Inhalt des Kolbens so stark erhitzt, dass auch die in der Flüssigkeit absorbirt enthaltene Kohlensäure ausgetrieben wird, entfernt dann den Verschluss bei *c* und ersetzt durch Saugen bei *a*, die in dem Apparate enthaltene Kohlensäure durch atmosphärische Luft. Nach dem Erkalten wird der Apparat gewogen. Die Gewichtsdifferenz bezeichnet die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure.

Enthält die Soda Sulfide, Sulfite oder Hyposulfite (rohe Soda), so entweicht neben Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure. Man fügt dann zu der Lösung der Probe einen Ueberschuss von Kaliumchromat hinzu, welches die erwähnten Gase zu Schwefelsäure oxydirt. Bei Gegenwart von Chloriden würde durch die frei werdende Chlorwasserstoffsäure ebenfalls ein zu hohes Resultat gefunden werden, welches durch einen Zusatz von Silbersulfat vermieden werden kann.

Die Einrichtung des Mohr'schen Apparates, welcher besonders auch dann mit Vortheil angewendet werden kann, wenn Oxyde vorhanden sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Sulfate bilden (z. B. zur Bestimmung der Kohlensäure in Kalkspath), erhellt aus der Fig. 36. *K* ist die zur Zersetzung der Substanz bestimmte Flasche von etwa 100 CC. Inhalt, *a* enthält Chlorwasserstoffsäure, *b* concentrirte Schwefelsäure. Man operirt nun ähnlich wie vorhin und saugt an der Röhre *c*, indem man gleichzeitig den Quetschhahn bei *d* öffnet. Letzterer wird sofort geschlossen, sobald eine Quantität Chlorwasserstoffsäure von *a* nach *K* hinübergeflossen ist, wodurch die Kohlensäure die Röhre *b* passiren muss und durch die Schwefelsäure getrocknet wird. Hat die Gasentwickelung nachgelassen, so wiederholt man die Operation und lässt schliesslich die ganze Menge der

Digitized by Google

Fig. 36.



in *a* befindlichen Chlorwasserstoffsäure in den Kolben *K* fliessen. Man öffnet dann den Quetschhahn bei *d* und entfernt durch Saugen an *c* die noch im Apparate befindliche Kohlensäure.

Die andere Art, den Gehalt an Carbonat in einer Soda zu finden, besteht also in der Anwendung einer titrirten Säure. Den Sättigungspunkt erkennt man daran, dass Lackmustinctur, welche man zu der Lösung des Alkalicarbonats hinzufügt, ihre Farbe von Blau in Roth umändert. Da man die Mengen der verschiedenen Oxyde genau kennt, welche nothwendig sind, um mit einer bestimmten Säure ein neutrales Salz zu bilden, so lässt sich aus dem Volum der verbrauchten titrirten Säure die Menge von Carbonat leicht berechnen.

Als Säure sind vorzüglich Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Oxalsäure in Gebrauch. In Fabriken, wo derartige Bestimmungen täglich ausgeführt werden, stellt man sich, um eine weitere Berechnung des Resultates zu umgehen, gewöhnlich sogenannte Normalsäuren dar, d. h. solche, welche in 1 Liter das Molekül der betreffenden Säure, iu Grammen ausgedrückt, enthalten. Bei Anwendung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure ist die Darstel-

Digitized by Google

lung einer Normalflüssigkeit ziemlich umständlich. Man ist daher stets genöthigt, den Titer einer solchen Säure durch einen besonderen Versuch festzustellen. Da die Oxalsäure leicht chemisch rein erhalten werden kann, so ist die Anwendung dieser Säure besonders dann vorzuziehen, wenn man sich möglichst rasch eine genau titrirte Lösung darstellen will. Man verwendet gewöhnlich eine Lösung, welche 6,3 Grm. krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$), in einzelnen Fällen auch eine solche, welche 0,63 Grm. Oxalsäure im Liter enthält.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden gewöhnlich $^1/_{10}$ normal hergestellt. Annähernd wird dieser Gehalt erreicht, wenn man eine Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,032 oder eine Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,018 in Anwendung bringt.

Titerstellung der Säure. Als Ausgangspunkt dient chemisch reines trocknes Natriumcarbonat. Da letzteres schwer ganz rein zu haben ist und das Natriumhydrocarbonat (doppelt kohlensaures Natron) chemisch rein im Handel vorkommt, so führt man dieses durch schwaches Glühen in Natriumcarbonat über und löst eine gewogene Quantität desselben (etwa 1—1,5 Grm.) in Wasser. Diese Lösung versetzt man mit etwas Lackmustinctur[1]) (es ist zweckmässig stets ein gleiches Volumen, sowohl bei der Titerstellung, als bei der nachfolgenden Analyse hinzuzufügen), lässt nun aus der Bürette allmählich von der zu titrirenden Säure hinzufliessen, bis eine schwache Röthung der Flüssigkeit eintritt, und kocht. Durch das Kochen wird die in der Flüssigkeit absorbirt enthaltene Kohlensäure,

---

1) Die Lackmustinctur wird erhalten, wenn man die im Handel vorkommenden Lackmuswürfel zuerst mit starkem Alkohol extrahirt, den Alkohol abgiesst und nun mit heissem Wasser auszieht. Die wässerige Lösung wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt. Man entfernt dann den Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, kocht und filtrirt. Die Lackmustinctur wird in offenen Gefässen aufbewahrt.

Digitized by Google

welche die Röthung des Lackmus bewirkte, ausgetrieben und die Flüssigkeit wieder blau. Man fügt nun wieder eine Portion der Säure hinzu und kocht nohmals. Schliesslich gelangt man zu einem Punkte, wo der nächste Tropfen der Säure die Flüssigkeit bleibend roth färbt und die Farbe selbst beim längeren Kochen nicht mehr verschwindet. Dieser Punkt bildet die Endreaction.

Diese Art der Titerstellung ist ziemlich umständlich und zeitraubend und ist besonders dann nicht zu empfehlen, wenn man nicht den Gehalt der Säure (oder bei Anwendung der Methode selbst, den Gehalt an Carbonat) ungefähr kennt und das zur Zersetzung nothwendige Volumen annähernd berechnen kann. Man zieht es daher gewöhnlich vor, (und dieses Verfahren ist auch genauer) einen Ueberschuss an Säure hinzuzufügen und diesen Ueberschuss durch eine Alkalilösung von bekannter Concentration zurückzutitriren. Mohr wendet hierzu Natronlauge an, von welcher 1 CC. ein gleiches Volumen der Säure neutralisirt. Eine solche Lauge besitzt, wenn man Säuren von der oben angegebenen Stärke verwendet, ein spec. Gewicht von 1,05. Die Natronlauge bietet indess den Uebelstand, dass sie stets mehr oder weniger Kohlensäure enthält, welche beim Versetzen mit einer Säure frei wird und auf die Farbe der Lackmustinctur einwirkt. Ersetzt man die Natronlauge durch Ammoniak, so tritt der Uebergang von Blau in Roth und umgekehrt sehr scharf hervor, da hier keine freie Kohlensäure ins Spiel kommt. Der einzige Uebelstand, welcher der Anwendung von Ammoniak entgegentritt, ist seine Flüchtigkeit. Diese lässt sich indess leicht umgehen, wenn man eine verdünntere Ammoniakflüssigkeit, etwa eine solche vom spec. Gewicht 0,993 hierzu verwendet.

Man stellt nun vorerst das Verhältniss der Säure zu der Ammoniakflüssigkeit (oder Natronlauge) fest, indem man ein abgemessenes und mit Lackmustinctur versetztes Volumen der Säure mit Ammoniak neutralisirt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit in Blau übergeht, und berechnet hieraus, wie viele CC. Ammoniak 1 CC. der Säure entsprechen.

Digitized by Google

Dann fügt man, behufs Titerstellung der Säure, einen Ueberschuss der letzteren zu der Lösung von Natriumcarbonat hinzu und titrirt den Ueberschuss (bei Anwendung von Ammoniak nach dem vollständigen Erkalten) mit Natronlauge oder Ammoniak zurück. Es ist wohl überflüssig zu erwähnen, dass man so lange Natronlauge oder Ammoniak zugibt, bis die Farbe der Flüssigkeit von Roth in Blau übergeht.

Werden n CC. Ammoniak zur Sättigung von m CC. der Säure verbraucht, so entspricht 1 CC. der Säure $\frac{n}{m}$ CC. Ammoniak.

Wurden zur Uebersättigung des Natriumcarbonats r CC. Säure verbraucht und zum Rücktitriren des Säureüberschusses t CC. Ammoniak, welche also $\frac{m}{n}$ t CC. Säure entsprechen, so waren zur Neutralisation des Natriumcarbonats $r - \frac{m}{n} t$ CC. Säure nöthig.

Bezeichnet man letztere mit v und hat man a Grm. Natriumcarbonat zum Versuche angewandt, so entspricht 1 CC. der Säure $\frac{a}{v}$ Grm. Na_2CO_3. Hieraus lässt sich ebenfalls der Gehalt an wasserfreier Säure in 1 CC. derselben leicht berechnen. Entspricht z. B. bei Anwendung von Schwefelsäure 1 CC. derselben a Grm. Natriumcarbonat, so findet man den Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure in 1 CC. nach der Proportion: $Na_2CO_3 : SO_3 = a : x$.

Die Bestimmung des Gehaltes an Natriumcarbonat in irgend einer Sodaprobe geschieht nun genau, wie die Titerstellung der Säure.

Enthält die Soda Natronhydrat (Aetznatron), Schwefelnatrium oder Natriumhyposulfit, so werden diese ebenfalls bei der Titrirung mit einer Säure zersetzt und unrichtigerweise als Natriumcarbonat in Rechnung gebracht[1]).

---

1) Enthält die Soda kein Hyposulfit, so kann man zur Oxyda-

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Natronhydrats neben Natriumcarbonat fällt man die wässerige Lösung der Soda mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum, filtrirt das Baryumcarbonat ab und bestimmt in dem Filtrate, oder in einem aliquoten Theil desselben, das Natronhydrat mit einer Säure von bekanntem Gehalt, indem man, wie oben angegeben, verfährt.

Schwefelnatrium und Natriumhyposulfit können beide durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt werden (p. 229 und p. 79). Man säuert hierzu die Auflösung einer neuen Portion mit Essigsäure an, versetzt mit Stärkekleister und titrirt mit Jodlösung, wodurch man den Gehalt an Schwefelwasserstoff und unterschwefeliger Säure erfährt. Eine zweite Portion fällt man mit ammoniakalischer Zinklösung oder Manganoxydulsulfat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt das Schwefelzink resp. Schwefelmangan ab und bestimmt in dem Filtrate die unterschwefelige Säure ebenfalls mit Jodlösung. Die Menge der zur Zersetzung des Schwefelnatriums erforderlich gewesenen Jodlösung ergibt sich dann aus der Differenz.

Anstatt die dem gefundenen Schwefelnatrium etc. entsprechenden CC. Normalsäure in Abzug zu bringen und die Menge von Natriumcarbonat aus dem Rest der verbrauchten Säure zu berechnen, zieht man es auch zuweilen vor, das Natriumcarbonat durch eine directe Bestimmung zu ermitteln. Zu dieser Bestimmung ist der oben erhaltene Niederschlag von Baryumcarbonat geeignet, und man kann die im Niederschlage enthaltene Kohlensäure entweder mit titrirter Chlorwasserstoffsäure oder auch gewichtsanalytisch, nach dem p. 20 angegebenen Verfahren bestimmen.

Fresenius[1]) verbindet die Bestimmung der Kohlensäure mit der des Schwefelnatriums und wendet hierzu einen, dem p. 20 beschriebenen ähnlichen Apparat an. Zu dem Versuche selbst wird eine abgewogene Probe der Soda in

---

tion der Schwefelverbindung die Soda vorher mit Kaliumchlorat erhitzen und die wässerige Lösung der Schmelze titriren.

1) Zeitschrift für analytische Chemie, Jahrg. 10 p. 75.

Digitized by Google

dem Kolben *K* mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Zur Condensation der sich beim nachherigen Kochen verflüchtigenden Chlorwasserstoffsäure ersetzt man das kugelförmige Rohr *b* durch einen aufwärts gerichteten Kühler (siehe Figur 21 p. 204). Die Röhren *f* und *g* werden wie früher beschickt. Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs verbindet man *g* mit zwei U-förmig gebogenen, Kupfervitriol-Bimsstein und Chlorcalcium enthaltenden Röhren und diese mit den Natronkalkröhren *k* und *l*. Im Uebrigen bleibt der p. 20 beschriebene Apparat unverändert. Der Kupfervitriol-Bimsstein wird erhalten, indem man den zu erbsengrossen Stücken zerkleinerten Bimsstein mit einer heissen concentrirten Lösung von Kupfervitriol (auf 60 Grm. Bimsstein etwa 30 Grm. Kupfervitriol) übergiesst und zur Trockne verdampft. Die getrockneten Stücke werden noch 4 Stunden bei ungefähr 150—160° C. erhitzt und in einem geschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die Füllung der beiden Röhren geschieht wie die der Natronkalkröhren ($^5/_6$ Kupfervitriol-Bimsstein und $^1/_6$ Chlorcalcium). Man operirt nun ähnlich, wie dies p. 22 angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs die in *K* befindliche Flüssigkeit einige Zeit hindurch gekocht werden muss, unter fortwährendem Durchleiten von atmosphärischer Luft. Aus der Gewichtszunahme der beiden Kupfervitriol-Bimssteinröhren und der Natronkalkröhren ergibt sich die Menge von Schwefelwasserstoff resp. Kohlensäure.

Enthält die Sodaprobe unterschwefeligsaures Salz, so ist zu berücksichtigen, dass dieses durch Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von schwefeliger Säure, zersetzt wird. Letztere würde nun ebenfalls von Natronkalk aufgenommen und als Kohlensäure in Rechnung gebracht. Um in diesem Falle die Methode anwenden zu können, muss zwischen der zweiten Kupfervitriol-Bimssteinröhre und der Natronkalkröhre *n* ein mit Chromsäure gefülltes Rohr (siehe p. 198) und noch ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet werden.

Die Soda des Handels enthält stets noch Chlornatrium

Digitized by Google

und **N a t r i u m s u l f a t**, welche wie gewöhnlich bestimmt werden. Bei der maassanalytischen Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat (p. 30) neutralisirt man die Auflösung der Probe vorerst mit Salpetersäure, so dass die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt.

Pottasche.

Es sind hier dieselben Bestimmungen wie vorhin auszuführen. Ist der Pottasche Soda beigemengt, so hat die Titrirung mit einer Säure keinen Werth; es muss dann der Gehalt von Kaliumcarbonat neben Natriumcarbonat bestimmt werden. Zu diesem Zwecke säuert man die wässerige Lösung der Pottasche mit Essigsäure an, erhitzt, bis die Kohlensäure verjagt ist, und fällt die noch heisse Flüssigkeit mit Bleiacetat. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen und pipettirt, sobald sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, ein gewisses Volumen ab, welches, zur Entfernung des Bleiüberschusses, mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und die Summe von Chlorkalium und Chlornatrium bestimmt (p. 13). Man kann nun entweder die Menge von Chlorkalium durch Fällen mit Platinchlorid (p. 29) oder auch das Chlor (gewichtsanalytisch oder maassanalytisch) bestimmen (p. 5 und p. 30) und aus dem gefundenen Chlorkalium und Chlornatrium auf Kalium- und Natriumcarbonat berechnen.

Weinstein und andere sauer reagirende Salze.

Zur Bestimmung des Kaliumhydrotartrats im rohen Weinstein titrirt man dessen wässerige Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak. Der Gehalt letzterer Lösungen an Natron oder Ammoniak wird durch eine Säure von bekanntem Gehalt fixirt (p. 283). Den Weinstein bringt man durch Kochen mit einer genügenden Menge Wasser in Lösung, filtrirt den

Digitized by Google

Rückstand von Kieselsäure etc. ab, versetzt das Filtrat mit Lackmustinctur und lässt die Alkalilösung (bei Anwendung von Ammoniak erst nach vollständigem Erkalten) hinzufliessen, bis die rothe Farbe in Blau übergeht.

Bei einzelnen Weinsteinsorten findet nicht ein Uebergang in Blau, sondern in Grün statt, welche Endreaction gleich scharf markirt ist.

Die Natron- oder Ammoniakflüssigkeit von bekannter Stärke kann ebenfalls noch zur Bestimmung anderer Salzlösungen von saurer Reaction, so zur Bestimmung von Kalium- oder Natriumhydrosulfat, Kaliumhydrooxalat etc. und selbstverständlich auch zur Bestimmung freier Säuren (Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Citronensäure etc.) benutzt werden.

Seife.

Bei der Werthbestimmung der Seife handelt es sich gewöhnlich um die Menge von Alkali, Fett uud Wasser.

Ersteres kann leicht durch Titriren mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure von bekanntem Gehalt bestimmt werden. Man löst eine abgewogene Probe der Seife in Wasser und lässt aus der Bürette so viel von der Säure hinzufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Lackmuspapier einen rothen Fleck erzeugt. Nimmt man diese Operation in einer gewogenen Porzellanschale vor, so kann dieselbe Probe zur Bestimmung des Fettgehaltes dienen. Man lässt dann die mit Säure neutralisirte Flüssigkeit erkalten, trennt letztere von dem erstarrten Fett und erwärmt dasselbe auf Zusatz von destillirtem Wasser, um die letzten Reste des in dem Fett eingeschlossenen Alkalis zu entfernen. Nach dem Erkalten wird das Wasser abgegossen und das Fett in der Porzellanschale bei ungefähr 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Ist der Seife Soda beigemengt, so lässt sich letztere durch Bestimmung der Kohlensäure (nach p. 20 oder p. 280)

Digitized by Google

ermitteln. Man kann auch eine abgewogene Probe der Seife mit absolutem Alkohol extrahiren, das unlösliche Natriumcarbonat nach dem Filtriren und Auswaschen in Wasser lösen und titrimetrisch bestimmen.

Der Wassergehalt der Seife ergibt sich aus dem Gewichtsverlust der bei 110—120° C. getrockneten Probe.

Salpeter.

Hauptbestandtheil: Kaliumnitrat, gewöhnlich neben Natrium-, Calcium- und Magnesiumnitrat, ferner Chloralkalien und Alkalisulfate.

Enthält der zu untersuchende Salpeter keine anderen Nitrate beigemengt, so kann man den Gehalt an Kaliumnitrat aus der vorhandenen Salpetersäure berechnen. Wie bereits p. 217 erwähnt wurde, zersetzen sich Nitrate mit Eisenoxydulsalzen, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von Eisenoxydsalz, Wasser und Stickoxydgas. Zur Bestimmung der Salpetersäure erhitzt man nun eine Probe des Salzes bei Luftabschluss (siehe Fig. 5) mit einer gewogenen, überschüssigen Menge von metallischem Eisen oder Eisenoxydul-Ammoniumsulfat (p. 61) auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Nach beendigter Zersetzung ermittelt man entweder den Rest nicht oxydirten Eisenoxydulsalzes mit Chamäleon oder Kaliumbichromat (p. 59 und 63), oder man bestimmt direct das gebildete Eisenoxydsalz mit Zinnchlorür (p. 64). Die Berechnung ergibt sich leicht aus der p. 217 gegebenen Formel.

Wenn es sich um Bestimmung des Handelswerthes eines Salpeters handelt, welcher ausser dem Kaliumnitrat noch andere salpetersaure Verbindungen enthält, so ist die vorstehende Methode nicht anwendbar. Es bleibt dann nichts anderes übrig, als eine Bestimmung des vorhandenen Kaliums vorzunehmen. Man führt zuerst die Nitrate in Chloride über, welches entweder durch wiederholtes Eindampfen der Probe mit rauchender Chlorwasserstoffsäure oder auch

Digitized by Google

durch mehrfaches Glühen mit Chlorammonium geschehen kann. Das Kalium wird als Kaliumplatinchlorid bestimmt (p. 29).

Enthält der Salpeter Calcium- oder Magnesiumverbindungen, so müssen diese vorher entfernt werden (p. 32).

Die Bestimmung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure geschieht nach p. 2 und p. 5.

Der Wassergehalt wird durch Trocknen der Probe bei 120° C. ermittelt.

Schiesspulver.

Bestandtheile: Salpeter, Kohle, Schwefel (Wasser).

Die gebräuchlichste Methode der Analyse des Schiesspulvers besteht darin, dass man eine über concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator oder bei 70° C. getrocknete Probe desselben auf einem gewogenen Filtrum mit heissem Wasser, bis zur vollständigen Entfernung des Salpeters auswäscht. Man dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne und bestimmt das Gewicht des bei 120° C. getrockneten Rückstandes. Die Gesammtmenge von Kohle und Schwefel ergibt sich dann aus der Differenz. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, extrahirt man den trocknen Rückstand auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff oder auch mit Schwefelammonium. Man kann nun entweder den Schwefel aus der Differenz berechnen, indem man das Gewicht der bei 100° C. getrockneten Kohle bestimmt, oder man verdampft, bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff, das Filtrat zur Trockne und bestimmt das Gewicht des bei 70° C. getrockneten Schwefels.

Digitized by Google

Tabellen zur Berechnung der Analysen [1]).

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Aluminium	Al 27,3	
Thonerde	Al_2O_3 102,48	53,28 **Al**
Antimon	Sb 122	
Antimonoxydantimoniat	SbO_2 154	79,22 **Sb**
Antimonsulfür	Sb_2S_3 340	71,76 **Sb**
Arsen	As 74,9	
Magnesiumarsenat	$Mg_2As_2O_7$ 309,4	48,42 **As**
		74,21 As_2O_5
		63,89 As_2O_3
Ammoniummagnesium-arsenat	$2MgO(NH_4)_2O$ $As_2O_5 + H_2O$ 379,34	39,49 **As**
		60,53 As_2O_5
		52,11 As_2O_3
Arsensulfür	As_2S_3 245,74	60,96 **As**
		80,44 As_2O_3
Baryum	Ba 136,8	
Baryumsulfat	$BaSO_4$ 232,62	58,81 **Ba**
		65,67 **BaO**
Kieselfluorbaryum	$BaSiFl_6$ 279,4	48,96 **Ba**
		54,67 **BaO**
Beryllium	Be 7,0	

1) Im Texte sind zum Theil die früher gebräuchlichen Atomgewichte benutzt worden; zur genauen Berechnung der Analysen sind diese Tabellen zu wählen.

Digitized by Google

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Blei	Pb 206,4	
Bleioxyd	PbO 222,36	92,82 **Pb**
Chlorblei	$PbCl_2$ 277,14	74,47 **Pb**
		80,23 **PbO**
Schwefelblei	PbS 238,38	86,58 **Pb**
		93,28 **PbO**
Bleisulfat	$PbSO_4$ 302,22	68,29 **Pb**
		73,57 **PbO**
Bor	B 11	
Borsäure	B_2O_3 69,88	31,43 **B**
Borfluorkalium	$KBFl_4$ 126,1	8,73 **B**
		27,75 **B_2O_3**
Brom	Br 79,75	
Bromsilber	AgBr 187,41	42,55 **Br**
Cadmium	Cd 111,6	
Cadmiumoxyd	CdO 127,56	87,49 **Cd**
Schwefelcadmium	CdS 143,58	77,73 **Cd**
		88,84 **CdO**
Caesium	Cs 133	
Calcium	Ca 39,9	
Kalk	CaO 55,86	71,41 **Ca**
Calciumcarbonat	$CaCO_3$ 99,75	40,00 **Ca**
		56,00 **CaO**
Calciumsulfat	$CaSO_4$ 135,72	29,398 **Ca**
		41,16 **CaO**
Cer	Ce 138	
Chlor	Cl 35,37	
Chlorsilber	AgCl 143,03	24,73 **Cl**
Chrom	Cr 52,4	
Chromoxyd	Cr_2O_3 152,68	68,64 **Cr**

Digitized by Google

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Baryumchromat	$BaCrO_4$ 253,04	20,71 **Cr**
		30,17 **Cr_2O_3**
		39,63 **CrO_3**
Bleichromat	$PbCrO_4$ 322,64	16,24 **Cr**
		23,66 **Cr_2O_3**
		31,08 **CrO_3**
Didym	Di 95	
Eisen	Fe 55,9	
	Fe_2O_3 159,68	70,01 **Fe**
		90,00 **FeO**
Erbium	E 112,6	
Fluor	Fl 19,1	
Fluorcalcium	$CaFl_2$ 78,1	48,91 **Fl**
Gold	Au 196,6	
Indium	Jn 113,4	
Jod	J 126,53	
Jodsilber	AgJ 234,19	54,03 **J**
Jodpalladium	PdJ_2 359,26	70,44 **J**
Iridium	Ir 196,7	
Kalium	K 39,04	
Chlorkalium	KCl 74,41	52,47 **K**
		63,19 **K_2O**
Kaliumsulfat	K_2SO_4 173,90	44,89 **K**
		54,08 **K_2O**
Kaliumplatinchlorid	K_2PtCl_6 487	16,03 **K**
		19,31 **K_2O**
		30,56 **KCl**
		35,71 **K_2SO_4**
Kobalt	Co 58,6	
Kobaltoxydul	CoO 74,56	78,59 **Co**

Digitized by Google

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Kohlenstoff	C 11,97	
Kohlensäure	CO_2 43,89	27,27 **C**
Calciumcarbonat	$CaCO_3$ 99,75	44,00 **CO_2**
Kupfer	Cu 63,3	
Kupferoxyd	CuO 79,26	79,86 **Cu**
Schwefelkupfer	Cu_2S 158,58	79,83 **Cu**
Lanthan	La 92,5	
Lithium	Li 7,01	
Chlorlithium	LiCl 42,38	16,54 **Li**
		35,37 **Li_2O**
Lithiumsulfat	Li_2SO_4 109,84	12,76 **Li**
		27,29 **Li_2O**
		77,17 **LiCl**
Magnesium	Mg 23,94	
Magnesia	MgO 39,90	60,00 **Mg**
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$ 221,52	21,61 **Mg**
		36,02 **MgO**
Mangan	Mn 54,8	
Mangansulfür	MnS 86,78	63,15 **Mn**
		81,54 **MnO**
		90,73 **Mn_2O_3**
Manganoxyduloxyd	Mn_3O_4 228,24	72,03 **Mn**
		93,01 **MnO**
		103,496 **Mn_2O_3**
Molybdän	Mo 95,6	
Molybdänsulfür	MoS_2 191,54	49,91 **Mo**
Natrium	Na 22,99	
Chlornatrium	NaCl 58,36	39,39 **Na**
		53,07 **Na_2O**

Digitized by Google

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Natriumsulfat	Na_2SO_4 141,80	32,42 **Na** 43,68 **Na_2O**
Nickel	Ni 58,6	
Nickeloxydul	NiO 74,56	78,59 **Ni**
Niob	Nb 94	
Osmium	Os 198,6	
Palladium	Pd 106,2	
Phosphor	P 30,96	
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$ 221,52	27,95 **P** 63,98 **P_2O_5** 85,59 **PO_4**
Calciumphosphat	$Ca_3P_2O_8$ 309,30	45,82 **P_2O_5** 63,24 **H_3PO_4**
Platin	Pt 196,7	
Quecksilber	Hg 199,8	
Schwefelquecksilber	HgS 231,78	86,20 **Hg**
Quecksilberchlorür	HgCl 235,17	84,96 **Hg**
Rhodium	Rh 104,1	
Rubidium	Rb 85,2	
Ruthenium	Ru 103,5	
Sauerstoff	O 15,96	
Schwefel	S 31,98	
Baryumsulfat	$BaSO_4$ 232,62	13,75 **S** 34,33 **SO_3** 41,19 **SO_4**
Selen	Se 78	
Silber	Ag 107,66	
Chlorsilber	AgCl 143,03	75,27 **Ag**

Digitized by Google

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Silicium	Si 28	
Kieselsäure	SiO_2 59,92	46,73 **Si**
Stickstoff	N 14,01	
Chlorammonium	NH_4Cl 53,38	26,24 **N**
		31,87 **NH_3**
Ammoniumplatinchlorid	$N_2H_8PtCl_6$ 444,91	6,297 **N**
		7,65 **NH_3**
		8,09 **NH_4**
Strontium	Sr 87,2	
Strontiumsulfat	$SrSO_4$ 183,02	47,64 **Sr**
		56,36 **SrO**
Tantal	Ta 182	
Tellur	Te 128	
Thallium	Tl 202,7	
Thorium	Th 115,6	
Titan	Ti 48	
Titansäure	TiO_2 79,92	60,06 **Ti**
Uran	Ur 120	
Uranoxydul	UrO 135,96	88,26 **Ur**
Uranoxyduloxyd	Ur_3O_4 423,84	84,94 **Ur**
Vanadin	V 51,2	
Wasserstoff	H 1	
Wasser	H_2O 17,96	11,14 **H**
Wismuth	Bi 207,5	
Wismuthoxychlorid	BiClO 258,83	80,17 **Bi**
Wolfram	W 184	
Wolframsäure	WO_3 231,88	79,35 **W**

Digitized by Google

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Yttrium	Y 61,6	
Zink	Zn 64,9	
Zinkoxyd	ZnO 80,86	80,26 **Zn**
Schwefelzink	ZnS 96,88	66,99 **Zn**
Zinn	Sn 117,8	
Zinnoxyd	SnO_2 149,72	78,68 **Sn**
Zirkon	Zr 90	
Zirkonerde	ZrO_2 121,92	73,82 **Zr**

Digitized by Google

Tabelle der Tension des Wasserdampfes für die Temperaturen von 10° C. bis 25° C.

Temperatur.	*Tension.*
10° C.	9,165 Mm.
11° „	9,792 „
12° „	10,457 „
13° „	11,162 „
14° „	11,908 „
15° „	12,699 „
16° „	13,536 „
17° „	14,421 „
18° „	15,357 „
19° „	16,346 „
20° „	17,391 „
21° „	18,495 „
22° „	19,659 „
23° „	20,888 „
24° „	22,184 „
25° „	23,550 „

Tabelle zur Berechnung der Härtegrade aus den verbrauchten CC. Seifenlösung.

Verbrauchte Seifenlösung.	*Härtegrade.*
3,4 CC.	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0
Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,25 Härtegrade.	
11,3 CC.	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0
Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,26 Härtegrade.	

Digitized by Google

Verbrauchte Seifenlösung.	*Härtegrade.*
22,6 CC.	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0

Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,277 Härtegrade.

33,4 CC.	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0

Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,294 Härtegrade.

43,4 CC.	11,5
45,0 „	12,0

Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,31 Härtegrade.

Digitized by Google

Register.



Aluminium.

Antimon.

Arsen.

Digitized by Google

Baryum.

Blei.

Bor.

Brom.

Cadmium.

Digitized by Google

Calcium.

Chlor.

Chrom.

Eisen.

Digitized by Google

Fluor.

Gold.

Jod.

Kalium.

Digitized by Google

Kobalt.

Kohlenstoff.

Kupfer.

Digitized by Google

Lithium.

Magnesium.

Mangan.

Digitized by Google

Molybdän.

Natrium.

Nickel.

Phosphor.

Digitized by Google

Quecksilber.

Schwefel.

Selen.

Silber.

Digitized by Google

Silicium.

Stickstoff.

Strontium.

Tellur.

Titan.

Uran.

Digitized by Google

Vanadin.

Wasserstoff.

Wismuth.

Wolfram.

Zink.

Digitized by Google

Zinn.

Zirkon.

JUN 1913

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google